

Über Derivate des Hydrazins, 5¹⁾**Darstellung und einige Eigenschaften trimethylsilylierter, -germylierter sowie -stannylierter Tosylhydrazine**

Nils Wiberg*, Sham Kumar Vasisht, Gerd Fischer und Ekkehard Weinberg

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
D-8000 München 2, Meiserstr. 1

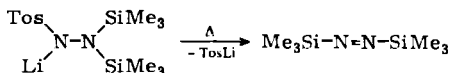
Eingegangen am 1. Juli 1975

Mit Ausnahme von $\text{TosN}_2\text{H}(\text{SnMe}_3)_2$ konnten alle Tosylhydrazine $\text{TosN}_2\text{H}_m(\text{E}'\text{Me}_3)_n(\text{E}''\text{Me}_3)_o(\text{E}'''\text{Me}_3)_p$ ($\text{E}', \text{E}'', \text{E}''' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $m + n + o + p = 3$) synthetisiert und charakterisiert werden. Ihre Darstellung erfolgte in den meisten Fällen durch Silylierung, Germylierung oder Stannylierung von Tosylhydrazin, TosN_2H_3 , mit Chloriden Me_3ECl oder Aminen Me_3ENR_2 , in einigen Fällen durch Tosylierung von Hydrazinen $\text{N}_2\text{H}_2(\text{EMe}_3)_2$ und $\text{N}_2\text{H}(\text{EMe}_3)_3$ mit Tosylchlorid. Amine Me_3ENR_2 reagieren mit den neu dargestellten Verbindungen unter Austausch sowohl von Wasserstoff als auch von $\text{E}'\text{Me}_3$ gegen EMe_3 . Die aus $\text{TosN}_2\text{H}(\text{SiMe}_3)(\text{EMe}_3)$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) mittels $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ erhältlichen Hydrazide $\text{TosN}_2\text{Li}(\text{SiMe}_3)(\text{EMe}_3)$ liefern bei höheren Temperaturen unter TosLi -Abspaltung die Azoverbindungen $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{EMe}_3$.

On Derivatives of Hydrazine, 5¹⁾**Preparation and Some Properties of Trimethylsilylated, -germylated, and -stannylated Tosylhydrazines**

With the exception of $\text{TosN}_2\text{H}(\text{SnMe}_3)_2$, all tosylhydrazines $\text{TosN}_2\text{H}_m(\text{E}'\text{Me}_3)_n(\text{E}''\text{Me}_3)_o(\text{E}'''\text{Me}_3)_p$ ($\text{E}', \text{E}'', \text{E}''' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $m + n + o + p = 3$) have been synthesized and characterized. These were prepared mostly by silylation, germylation, or stannylation of tosylhydrazine, TosN_2H_3 , with chlorides Me_3ECl or amines Me_3ENR_2 , and, in a few cases, by tosylation of hydrazines $\text{N}_2\text{H}_2(\text{EMe}_3)_2$ and $\text{N}_2\text{H}(\text{EMe}_3)_3$ with tosyl chloride. Amines Me_3ENR_2 react with these newly synthesized tosylhydrazines by an exchange of hydrogen or of $\text{E}'\text{Me}_3$ for EMe_3 . The hydrazides $\text{TosN}_2\text{Li}(\text{SiMe}_3)(\text{EMe}_3)$, obtained by the reaction of $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ with $\text{TosN}_2\text{H}(\text{SiMe}_3)(\text{EMe}_3)$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$), decompose on heating into TosLi and the azo-compounds $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{EMe}_3$.

Wie berichtet²⁾, läßt sich das blaue Azosilan Bis(trimethylsilyl)diimin in einfacher Weise durch Thermolyse des aus 1-Tosyl-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazin leicht zugänglichen Lithium-1-tosyl-2,2-bis(trimethylsilyl)hydrazids gewinnen (Tosyl = $\text{Tos} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$):



¹⁾ 4. Mittel.: N. Wiberg, E. Weinberg und W.-Ch. Joo, Chem. Ber. 107, 1764 (1974). Zugleich 36. Mittel. über Verbindungen des Siliciums. 35. Mittel.: N. Wiberg, W.-Ch. Joo und E. Weinberg, J. Organomet. Chem. 73, 49 (1974).

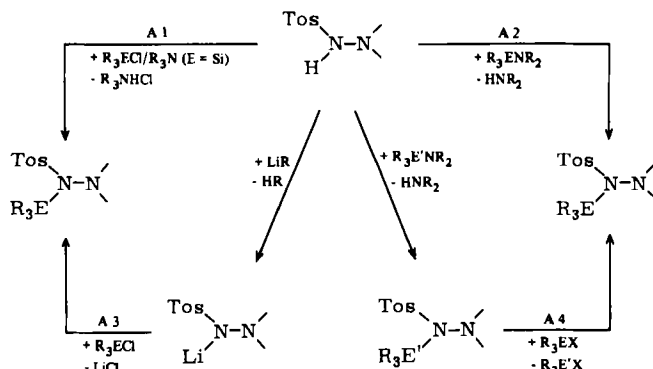
²⁾ N. Wiberg, Angew. Chem. 83, 379 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 374 (1971).

In der Hoffnung, daß die thermische Zersetzung von Verbindungen des Typs $\text{ TosN}_2\text{H}_m(\text{E}'\text{Me}_3)_n(\text{E}''\text{Me}_3)_o(\text{E}'''\text{Me}_3)_p$ ($\text{E}', \text{E}'', \text{E}''' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $m + n + o + p = 3$) nach ihrer Umwandlung in Alkalimetallsalze allgemein zu Azoverbindungen des Typs $\text{Me}_3\text{E}'-\text{N}=\text{N}-\text{H}$ bzw. $\text{Me}_3\text{E}'-\text{N}=\text{N}-\text{E}''\text{Me}_3$ führt, haben wir silylierte, germylierte und stannylerte Tosylhydrazine eingehend untersucht. Über ihre Darstellung und einige ihrer Eigenschaften wird nachfolgend berichtet.

Silylierte, germylierte und stannylerte Arensulfonohydrazide $\text{ArSO}_2\text{N}_2\text{H}_m(\text{ER}_3)_{3-m}$ (Ar z. B. Phenyl, *p*-Tolyl, Mesityl) haben, wie vorläufige Ergebnisse lehren, unabhängig vom Arenrest offenbar ähnliche Eigenschaften. Als Studienobjekte empfehlen sich aber wegen ihrer hohen Kristallisationstendenz insbesondere die Tosylderivate ($\text{ArSO}_2 = \text{Tos}$).

Darstellung silylierter, germylierter und stannylierter Tosylhydrazine

Tosylhydrazine $\text{ TosN}_2\text{H}_m(\text{ER}_3)_{3-m}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) lassen sich aus Hydrazin gewinnen, indem man dieses entweder zunächst tosyliert³⁾, dann silyliert, germyliert bzw. stannylert (Syntheseweg A) oder indem man es zunächst silyliert, germyliert bzw. stannylert⁴⁾ und dann tosyliert (Syntheseweg B). Dabei erfolgt die Einführung von Silyl-, Germyl- bzw. Stannygruppen R_3E im Zuge des Syntheseweges A entweder über einen Tausch hydrazin-gebundenen Wasserstoffs gegen die R_3E -Gruppe von Triorganylelementchloriden (Syntheseweg A1; als HCl-Fänger wird ein Triorganylamin benötigt) bzw. von (Triorganylelement)diorganylaminen (Syntheseweg A2) oder über einen Tausch von Lithium (Syntheseweg A3) bzw. einer $\text{R}_3\text{E}'$ -Gruppe (Syntheseweg A4; $\text{E}' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) gegen die R_3E -Gruppe von R_3SiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NR}_2$):



Nach den beschriebenen Methoden konnten – mit Ausnahme von $\text{ TosN}_2\text{H}(\text{SnMe}_3)_2$ – alle Verbindungen der Formel $\text{ TosN}_2\text{H}_m(\text{E}'\text{Me}_3)_n(\text{E}''\text{Me}_3)_o(\text{E}'''\text{Me}_3)_p$ ($m + n + o + p = 3$) synthetisiert werden. Das für die einzelnen Verbindungen ausbeutemäßig günstigste Darstellungsverfahren ist in Tab. 1 aufgeführt. Es läßt sich nach unseren Erfahrungen auch zur Synthese analoger, mit R_3E - statt Me_3E -Gruppen substituierter Tosylhydrazine nutzen⁵⁾.

³⁾ K. Freudenberg und F. Blümel, Liebigs Ann. Chem. **440**, 51 (1924).

⁴⁾ N. Wiberg und M. Veith, Chem. Ber. **104**, 3176 (1971).

⁵⁾ Beispielsweise entstehen Bis(silyl)tosylhydrazine des Typs $\text{ Tos}(\text{Me}_2\text{XSi})\text{N}-\text{NH}(\text{SiXMe}_2)$ ($\text{X} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl}, \text{OMe}$), $\text{ Tos}(\text{X}_3\text{Si})\text{N}-\text{NH}(\text{SiX}_3)$ ($\text{X} = \text{OMe}$) bzw. $(-\text{ TosN}-\text{NHSiMe}_2-)_2$ analog $\text{ Tos}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ in hohen Ausbeuten auf dem Syntheseweg A1 (N. Wiberg und G. Ziegeleder, unveröffentl.).

Tab. 1. Darstellungsverfahren und physikalische Daten einiger Tosylhydrazine TosN₂H_m(EMe₃)_{3-m} (E = Si, Ge, Sn)

1a	Tos-N-N-R ³			Reaktant (10,0 mmol)	Synthese- weg (s. Text)	Darstellung		Lösungs- mittel (10 ml)	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Physik. Eigenschaften	
	R ¹	R ²	R ³			Reakt.- Temp. (°C)	Reakt.- Zeit (h)				R ¹	R ²
1a	Me ₃ Si	H	H	TosN ₂ H ₃	A2 ^{b)}	60	1	C ₆ H ₆	95	98	-20,0	-190
1b	Me ₃ Ge	H	H	TosN ₂ H ₃	A2	25	12	C ₆ H ₆	95	69	-31,9	-198
1c	Me ₃ Sn	H	H	TosN ₂ H ₃	A2	25	4	C ₆ H ₆	95	87	-25,0	-191
2a	H	Me ₃ Si	H	(Me ₃ Si) ₂ N ₂ H ₂	B	e)	4	THF	70	92	?	+2,3
3a	Me ₃ Si	Me ₃ Si	H	TosN ₂ H ₃	A1	65	1	THF	90	102	-19,5	-135
3b	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	H	(Me ₃ Ge) ₂ N ₂ H ₂	B	40	2	C ₆ H ₆	70	62	-30,5	-134
3c	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	H	d)								
4a	H	Me ₃ Si	Me ₃ Si	(Me ₃ Si) ₃ N ₂ H	B	65	2	THF	90	118	?	-5,8
5	Me ₃ Ge	Me ₃ Si	H	1a	A2	60	3	C ₆ H ₆	85	81	-29,0	-4,4
6	Me ₃ Sn	Me ₃ Si	H	1a	A2	40	3	C ₆ H ₆	95	80	-25,0	-1,0
7	Me ₃ Sn	Me ₃ Ge	H	1b	A2	25	2	C ₆ H ₆	50	74	-26,6	-14,2
8a	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	3a	A3	25	1	C ₆ H ₆	95 ^{b)}	103	-27,5	-7,5
8b	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	8c	A4 ^{e)}	70	16	C ₆ H ₆	80	78	-35,6	-15,6
8c	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	TosN ₂ H ₃	A2	40	2	C ₆ H ₆	95	96	-29,2	-10,0
9	Me ₃ Ge	Me ₃ Si	Me ₃ Si	3a	A3	25	0	C ₆ H ₆	95 ^{b)}	76	-36,0	-8,2
10	Me ₃ Sn	Me ₃ Si	Me ₃ Si	3a	A3	25	0	C ₆ H ₆	95 ^{b)}	75	-30,0	-8,3
11	Me ₃ Sn	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	8b	A4 ^{f)}	70	12	C ₆ H ₆	75	76	-28,0	-15,1
12	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	Me ₃ Si	5	A3	25	0	C ₆ H ₆	95 ^{b)}	90	-35,8	-18,4
13	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	Me ₃ Si	1a	A2	75	20	C ₆ H ₆	90	66	-29,7	-21,4
14	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	Me ₃ Ge	1b	A2	40	2	C ₆ H ₆	90	47	-29,2	-18,0
15	Me ₃ Sn	Me ₃ Ge	Me ₃ Si	5	A3	25	0	C ₆ H ₆	95 ^{b)}	72	-28,4	-19,8

a) Aufgenommen mit einem Varian A 60 A.

b) Auch nach Verfahren A1 zugänglich (Raumtemp.; 2h; Ät₂O; 90%).

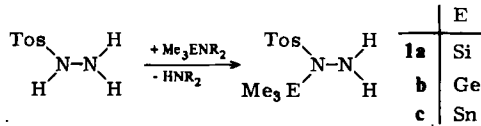
c) Reaktionsgemisch wird von -78°C langsam auf -10°C erwärmt.

d) 3c konnte bisher noch nicht dargestellt werden.

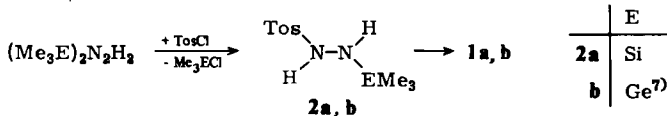
e) Reaktionspartner: Me₃GeCl.f) Umsetzung sofort beim Zusammengeben des Lithiumtosylhydrazids und Me₃ECl.g) Reaktionspartner: Me₃SnAl₂.

h) Bezogen auf eingesetztes Lithiumtosylhydrazid.

Auf den Synthesewegen A1 – A3 bilden sich in 1-Stellung *monosubstituierte Tosylhydrazine*, z. B.:

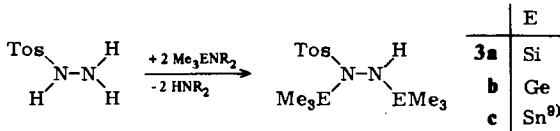


(R = Me, Ät)⁶⁾. Demgegenüber entstehen auf dem Syntheseweg B offenbar zunächst in 2-Stellung monosubstituierte Tosylhydrazine, die sich aber unter den Reaktionsbedingungen rasch in die 1-substituierten Tosylhydrazine umlagern:

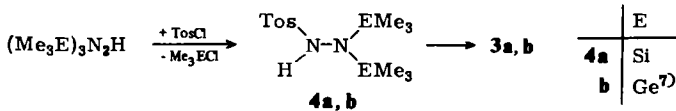


Bisher konnte nur die Silylverbindung **2a** in Substanz isoliert werden.

Entsprechendes beobachtet man im Falle der Darstellung *disubstituierter Tosylhydrazine*: Auf den Synthesewegen A1 – A3⁸⁾ erhält man ausschließlich die 1,2-Isomeren, z. B.:

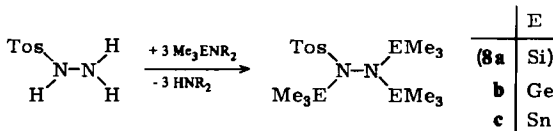


auf dem Syntheseweg B 2,2-Isomere:



Wiederum konnte nur die umlagerungsstabilere Siliciumverbindung **4a** isoliert werden, während die Germaniumverbindung **4b** selbst bei -78°C augenblicklich in **3b** übergeht. Derartige, rasch erfolgende Isomerisierungen sind offenbar auch der Grund dafür, daß sich immer jene gemischt-disubstituierten Tosylhydrazine $\text{Tos}(\text{E}'\text{Me}_3)\text{N}_2\text{H}(\text{E}''\text{Me}_3)$ **5–7** bilden, in welchen die elektropositivere $\text{Me}_3\text{E}'$ -Gruppe ($\text{Me}_3\text{Sn} > \text{Me}_3\text{Ge} > \text{Me}_3\text{Si}$) in 1-Stellung, die elektronegativere $\text{Me}_3\text{E}''$ -Gruppe in 2-Stellung steht (vgl. Tab. 1 und chem. Eigenschaften).

Die Darstellung *trisubstituierter Tosylhydrazine* ist gemäß A1 und B¹⁰⁾ nicht und gemäß A2 bis A4 zum Teil möglich. So lassen sich von den Verbindungen des Typs $\text{TosN}_2(\text{EMe}_3)_3$ (**8**) nach



⁶⁾ **1b, c** sind nicht nach A1 zugänglich (vgl. hierzu auch l. c.⁴⁾).

⁷⁾ Wegen rascher Isomerisierung nicht isolierbar.

⁸⁾ **3b, c** sind nicht nach A1 zugänglich.

⁹⁾ **3c** konnte bisher noch nicht isoliert werden, da die Verbindung unter den Reaktionsbedingungen langsamer entsteht als sie weiterstannyliert wird.

¹⁰⁾ $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ und $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_2$ reagieren nicht mit TosCl, $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ wird von TosCl zu Stickstoff oxidiert.

nur **8b** und **c** synthetisieren, während nach A3 nur **8a** sowie nach A4 nur **8b** (aus **8c** und Me_3GeCl) und **8c** (aus **8b** und $\text{Me}_3\text{SnN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$) gewonnen werden können. Ähnliche Einschränkungen gelten für die Darstellung der gemischt trisubstituierten Tosylhydrazine **9–15** (vgl. Tab. I und chem. Eigenschaften).

Physikalische Eigenschaften und Konstitution

Schmelzpunkte und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der farblos-kristallinen Verbindungen **1–15** sind in Tab. I aufgeführt.

Die in Tab. I wiedergegebene Konstitution der silylierten, germlylierten und stannilylierten Tosylhydrazine folgt aus Zahl und Lage der in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgefundenen Linien. So läßt sich etwa die vorliegende Konstitution der Hydrazine **3, 4a, 8–14** aus dem Auftreten von einem, zwei bzw. drei Signalen im erwarteten Flächenverhältnis direkt ablesen. Beim Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Signallagen dieser Hydrazine macht man dabei die zur Konstitutionszuordnung von **1, 2a, 5–7, 15** führende Beobachtung, daß die Signale der Me_3E -Gruppen in für Art (Si, Ge, Sn) und Stellung (1-, 2-) von E charakteristischen, mit wachsendem Atomgewicht von E zunehmend engeren Bereichen erscheinen (vgl. Tab. I).

Für jede der Verbindungen **1–15** sind zwei Bindungsisomere denkbar:



Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen sprechen aufgrund von Zahl und Lage beobachteter Linien dafür, daß jeweils nur ein Konstitutionsisomeres vorliegt und daß allen dargestellten Verbindungen die gleiche Konstitution zukommt. Sie erlauben jedoch keine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten. Aufgrund der – verglichen mit einer S=N -Bindung – größeren Stabilität von S=O -Doppel-Bindungen halten wir aber die – auch mit IR-Untersuchungen vereinbare – Molekülform mit stickstoffgebundenen EMe_3 -Gruppen für weit wahrscheinlicher.

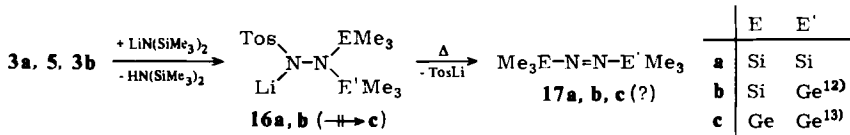
Chemische Eigenschaften

Die in Tab. I aufgeführten Verbindungen **1–15** sind mit Ausnahme der Hydrazine **2a** und **4a**, die sich – besonders in Anwesenheit von Basen – leicht in **1a** bzw. **3a** umwandeln¹¹⁾, thermisch bis mindestens 120°C stabil. Besonders die stannilylierten Tosylhydrazine unterliegen leicht der Hydrolyse und der Oxidation.

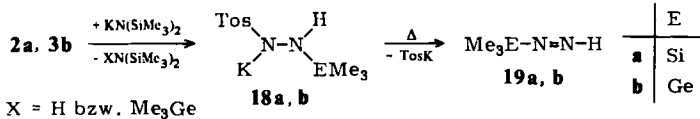
Alle Verbindungen reagieren mit Amidinen des Typs $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$). Die Umsetzungen verlaufen dabei in den meisten Fällen unübersichtlich (vgl. exp. Teil). Dies gilt unerwarteterweise auch für die Reaktion von **3b** mit $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$. Nur **3a** und **5** setzen sich z. B. mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ im gewünschten Sinne unter Bildung der Tosylhydrazide **16a, b** um, die sich ihrerseits ebenfalls im gewünschten Sinne ab 90°C unter Bildung

¹¹⁾ Von den Isomerenpaaren **1a/2a** bzw. **3a/4a** ist mithin **1a** bzw. **3a** mit einer 1-ständigen Silylgruppe thermodynamisch stabiler. Im Falle silylierter Phenylhydrazine sind umgekehrt gerade die Verbindungen $\text{PhNH-NH}(\text{SiMe}_3)$ bzw. $\text{PhNH-N}(\text{SiMe}_3)_2$ mit 2-ständigen Silylgruppen stabiler (vgl. hierzu: N. Wiberg und M. Veith, Chem. Ber. 104, 3191 (1971), und dort zitierte Literatur).

von blauen, unterhalb -30°C metastabilen Azoverbindungen **17a, b** thermolysieren lassen:



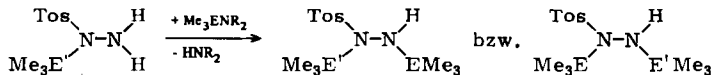
Möglicherweise entstehen bei der Umsetzung von **2a** bzw. **3b** mit $\text{KN(SiMe}_3)_2$ bei -78°C in Toluol gemäß:



u. a. auch die Hydrazide **18a, b**, da bei der Zersetzung des gebildeten, unlöslichen Produktgemisches oberhalb 90°C ein Thermolysegas entsteht, das nach massenspektrometrischen Untersuchungen geringe Mengen der Azoverbindungen **19a, b** enthält. Es schlägt sich an einem auf -196°C gekühlten Finger in Form eines blaßroten Belages nieder, wobei die oberhalb -150°C verschwindende Farbe des Belags auf die anwesenden Azoverbindungen **19a, b** zurückgehen dürfte.

Eingehend wurden Umsetzungen der Tosylhydrazine **1–15** mit den in der Reihenfolge $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2 < \text{Me}_3\text{GeNMe}_2 < \text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ zunehmend reaktiveren Aminen Me_3ENR_2 untersucht. Sie erfolgen bei den monosubstituierten Tosylhydrazinen unter Substitution des *N*-gebundenen Wasserstoffs, bei den trisubstituierten Tosylhydrazinen unter Substitution der Trimethylelementgruppen und bei den disubstituierten Tosylhydrazinen unter Substitution sowohl des Wasserstoffs als auch der Trimethylelementgruppen gegen Me_3E -Gruppen der eingesetzten Amine. Neben der Substitution beobachtet man als Folge der Einwirkung von $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ bzw. $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ auf **1–15** Redoxdisproportionierungen, wodurch zusätzlich die Produkte N_2 , $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{O}$ und *p*-Tolyl-SO_m-SO_n-*p*-Tolyl (hauptsächlich *p*-Tolyl-SO-S-*p*-Tolyl; m, n = 0, 1, 2) entstehen. Sie erfolgen meist nur untergeordnet, spielen aber in jenen Fällen, wo eine Substitutionsreaktion sehr langsam abläuft (z. B. Umsetzung von disubstituierten Tosylhydrazinen mit Me_3SiNR_2) eine wichtige Rolle.

Die Substitutionsreaktion führt im Falle *monosubstituierter Tosylhydrazine* gemäß

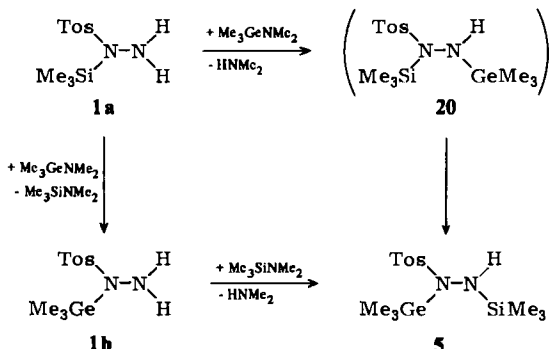


zu disubstituierten und in einigen Fällen gleichzeitig (**1b** + $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$; **1c** + $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$) bzw. ausschließlich (**1c** + $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$) zu trisubstituierten Tosylhydrazinen, in welchen – wie erwähnt – die elektroposivere Trimethylelementgruppe in 1-Stellung steht. Mit der Einführung einer Me_3Ge -Gruppe in **1a** bzw. einer Me_3Sn -Gruppe in **1a** oder **1b** erfolgt mithin ein Stellungswechsel der $\text{Me}_3\text{E}'$ -Gruppe.

¹²⁾ N. Wiberg, S. K. Vasisht und G. Fischer, Veröffentlichung in Vorbereitung.

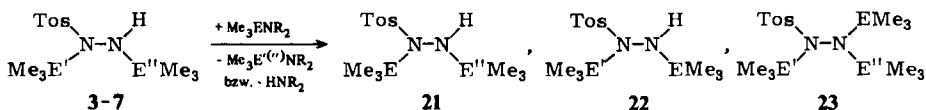
¹³⁾ **17c** konnte inzwischen auf anderem Wege synthetisiert werden¹²⁾.

Der Stellungswechsel kann sich, wie am Beispiel der zu **5** führenden Umsetzung von **1a** mit $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ näher erläutert sei, insbesondere auf zwei Wegen (über **1b** bzw. **20**) vollziehen:



Nun bildet sich aufgrund der verglichen mit $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ höheren Reaktivität von $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ das Produkt **5** wesentlich rascher aus **1a** und dem Germylamin (90proz. Umsatz in 3 h bei 60°C) als aus **1b** und dem Silylamin (25proz. Umsatz in 18 h bei 60°C). Mithin kann die Substitution nicht auf dem Weg über **1b** ablaufen¹⁴⁾.

Die Umsetzung der Amine Me_3ENR_2 (E = Ge, Sn) mit *disubstituierten Tosylhydrazinen* $\text{TosN}_2\text{H}(\text{E}'\text{Me}_3)(\text{E}''\text{Me}_3)$ führt unter Tausch von $\text{Me}_3\text{E}'$, $\text{Me}_3\text{E}''$ bzw. H gegen Me_3E gemäß



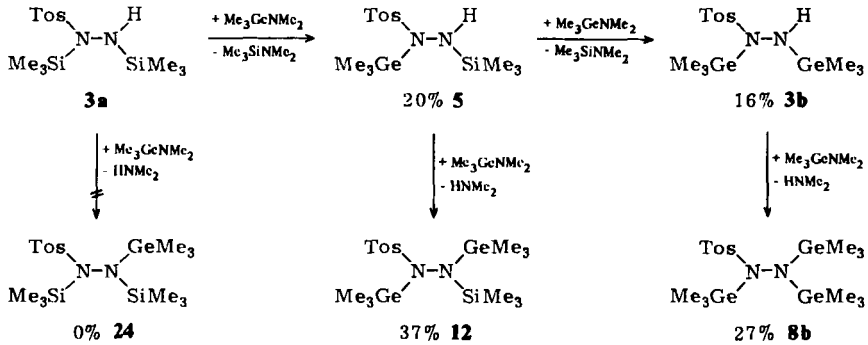
„primär“ zu di- sowie trisubstituierten Tosylhydrazinen **21–23**. Ist dabei die Me_3E -Gruppe elektropositiver als die $\text{Me}_3\text{E}'$ -Gruppe ($\text{Me}_3\text{Sn} > \text{Me}_3\text{Ge} > \text{Me}_3\text{Si}$), so verläuft die Umsetzung ausschließlich über **21**¹⁵⁾, ist sie demgegenüber gleich oder weniger elektropositiv als die $\text{Me}_3\text{E}''$ -Gruppe, so führt sie ausschließlich zu **23** bzw. im Falle der Germylierung von **5** und **6** zusätzlich zu **22**. Die primär aus **3–7** gebildeten Verbindungen **21** bzw. **22** können als disubstituierte Tosylhydrazine „sekundär“ naturgemäß nochmals mit dem eingesetzten Amin Me_3ENR_2 bzw. mit den im Zuge der Primärreaktion gebildeten Aminen $\text{Me}_3\text{E}'\text{NR}_2$ bzw. $\text{Me}_3\text{E}''\text{NR}_2$ unter Ligandenaustausch gegen EMe_3 , $\text{E}'\text{Me}_3$ bzw. $\text{E}''\text{Me}_3$ weiterreagieren.

So verwandelt $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ das Hydrazin **3a** bei 70°C in Benzol gemäß dem Schema zunächst vollständig in **5**, welches sich jedoch mit $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ unter $\text{Me}_3\text{Si}/\text{Me}_3\text{Ge}$ -Tausch zu **3b** sowie unter $\text{H}/\text{Me}_3\text{Ge}$ -Tausch weiter zu **12** umsetzt, wobei **3b** seinerseits

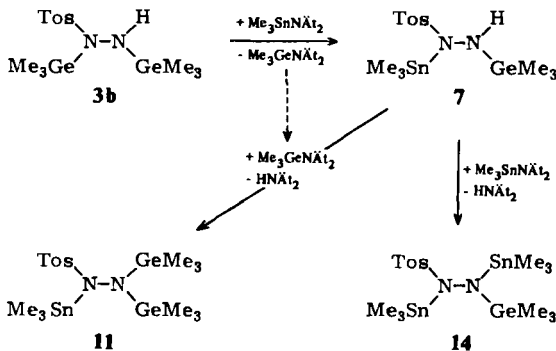
¹⁴⁾ Die intermediäre Bildung von **20** ließ sich ¹H-NMR-spektroskopisch bisher nicht nachweisen. Die Umlagerung von **20** in **5** vollzieht sich hiernach sehr rasch, möglicherweise sogar im Zuge der Bildung von **20**.

¹⁵⁾ Die Substitution der 1-ständigen Me_3Si -Gruppe in **3a** durch Me_3Ge und Me_3Sn bzw. der Me_3Ge -Gruppe in **3b** und **5** durch Me_3Sn ist mithin thermodynamisch und kinetisch bevorzugt. Bei den monosubstituierten Tosylhydrazinen ist die entsprechende Substitution demgegenüber nur thermodynamisch, nicht aber kinetisch bevorzugt. So reagiert **1a** in Anwesenheit eines Chloridionens wie Me_3GeCl mit Me_3GeNR_2 wohl gemäß $\text{1a} + \text{Me}_3\text{GeCl} \rightarrow \text{1b} + \text{Me}_3\text{SiCl}$; $\text{Me}_3\text{GeNR}_2 + \text{Me}_3\text{SiCl} \rightarrow \text{Me}_3\text{SiNR}_2 + \text{Me}_3\text{GeCl}$ usw. ausschließlich unter Bildung von **1b** und Me_3SiNR_2 .

nochmals mit $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ unter Bildung von **8b** reagiert. Ersichtlicherweise erfolgt dabei die Substitution des 1-ständigen Tosylhydrazinliganden (Me_3Si) viel rascher als die Substitution der 2-ständigen Liganden (Me_3Si , H) durch Me_3Ge ; **24** [und entsprechend gilt für $\text{Tos}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{NH}(\text{GeMe}_3)$] bildet sich aus diesem Grunde nicht.



Noch komplizierter sind die Verhältnisse im Falle der Umsetzung von **3b** mit $\text{Me}_3\text{SnN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$, die gemäß



zu **7**, **11** und **14** führt (entsprechendes gilt für die Stannylierung von **3a** und **5**). Wie der Abb., welche den zeitlichen Verlauf der prozentualen Anteile von **3b**, **7**, **11** und **14** während der Reaktion wiedergibt, entnommen werden kann, nimmt die Menge an **7** zunächst stark zu, dann wieder langsam ab. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit dem angenommenen Reaktionsablauf: Da $\text{Me}_3\text{SnN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ sowohl die Bildung von **7** (aus **3b**) als auch die Weiterreaktion von **7** (Bildung von **14**) verursacht, muß sich **7** nach kurzer Reaktionszeit im stationären Gleichgewicht befinden. Mit **14** bildet sich auf dem Wege **3b** → **7** ersichtlicherweise auch $\text{Me}_3\text{GeN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$, das – und zwar mit wachsender Menge zunehmend rasch – **7** in **11** verwandelt und damit eine Abnahme der stationären Konzentration von **7** bewirkt. Eine direkte Bildung von **11** aus **3b** durch Me_3Sn -Substitution des 2-ständigen Wasserstoffs und rasch folgendem 1- Me_3Ge /2- Me_3Sn -Ligandenaustausch (vgl. Verhältnisse bei monosubstituierten Tosylhydrazinen) ist dabei auszuschließen, weil **11** zeitlich verzögert entsteht (vgl. Abb.).

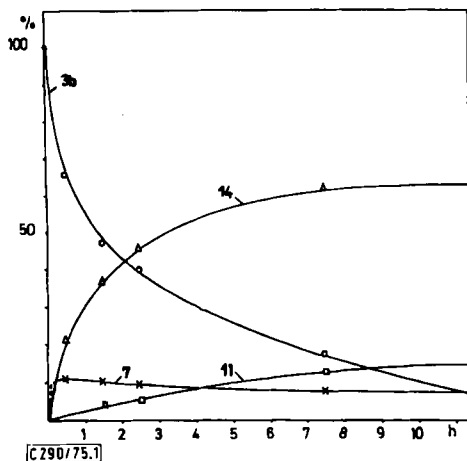
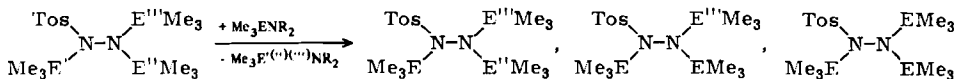


Abb. Zeitlicher Verlauf der relativen prozentualen Anteile der Tosylhydrazine **3b**, **7**, **11** und **14** während der Umsetzung von **3b** mit $\text{Me}_3\text{SnNAEt}_2$ im Molverhältnis 1 : 2 bei 60°C in Benzol

Trisubstituierte Tosylhydrazine reagieren mit Me_3ENR_2 gemäß



langsam unter Tausch von $\text{Me}_3\text{E}'$ gegen Me_3E bzw. noch langsamer unter Tausch von $\text{Me}_3\text{E}''''$ gegen Me_3E . Die Substitution erfolgt allerdings nur, wenn die eintretende Me_3E -Gruppe elektropositiver ist als die austretende $\text{Me}_3\text{E}'$ -, $\text{Me}_3\text{E}''$ - bzw. $\text{Me}_3\text{E}''''$ -Gruppe. Dementsprechend läßt sich beispielsweise **8a** germylieren oder stannylieren.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln, der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Dozentenstipendium für Dr. S. K. Vasisht.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft in Benzol, Diäthyläther (= Äther) bzw. Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt. *n*-Butyllithium in Hexan, Me_3SiCl und TosCl standen zur Verfügung. Die Darstellung von TosN_2H_3 ³⁾, Me_3SnCl ¹⁶⁾, $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ ¹⁷⁾, $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ ¹⁸⁾, $\text{Me}_3\text{SnNAEt}_2$ ¹⁹⁾, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$ ²⁰⁾, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}_4$ ⁴⁾, $(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{N}_2\text{H}_4$ ⁴⁾, $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)²¹⁾ erfolgte nach Literaturvorschriften. Me_3GeCl wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift²²⁾ durch 5-tägiges Erhitzen eines Gemisches von 42,9 g (200 mmol) GeCl_4 , 79,6 g (600 mmol) Me_4Ge ²³⁾ und 1,89 g GaCl_3 im Bombenrohr auf 280°C

¹⁶⁾ R. K. Ingham, S. D. Rosenberg und H. Gilman, Chem. Rev. **60**, 459 (1960).

¹⁷⁾ E. A. V. Ebsworth und H. J. Emeléus, J. Chem. Soc. **1958**, 2150.

¹⁸⁾ J. Mack und C. H. Yoder, Inorg. Chem. **8**, 278 (1969).

¹⁹⁾ K. Jones und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. **1965**, 1944.

²⁰⁾ U. Wannagat, E. Höfler und H. Bürger, Monatsh. Chem. **96**, 2038 (1965).

²¹⁾ U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).

²²⁾ I. Schumann-Ruidisch, V. Lieb und B. Jutzi-Mebert, Z. Anorg. Allg. Chem. **355**, 64 (1967).

²³⁾ W. Sundermeyer und W. Verbeek, Angew. Chem. **78**, 107 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 1 (1966).

(Vorsicht!) synthetisiert²⁴⁾ und nach Abkondensieren durch Destillation bei 97°C/760 Torr in 90proz. Ausb. isoliert.

Darstellungsverfahren A1 (Synthese von 1a und 3a): Zur Darstellung von **1a** vereinigt man äquimolare Mengen Tosylhydrazin, Trimethylchlorsilan und Triäthylamin bei 0°C in Äther, erwärmt das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. und läßt 2 h reagieren. Anschließend wird von gebildetem Triäthylammoniumchlorid abfiltriert. Das nach Abziehen alles Flüchtigten vom Filtrat verbleibende zähflüssige Reaktionsprodukt wird aus Äther/Pentan umkristallisiert. Präparative, physikalische und analytische Daten siehe Tab. 1, 2. Zur Darstellung von **3a** (und anderen Bis(silyl)tosylhydrazinen) wird ein Gemisch von Tosylhydrazin, Trimethylchlorsilan und Triäthylamin im Molverhältnis 1 : 2,5 : 2,5 in siedendem THF 1 h umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **1a**. Charakterisierung siehe Tab. 1, 2.

Darstellungsverfahren A2 (Synthese von 1, 5–7, 8c, 13, 14): Zur Darstellung von $\text{TosN}_2\text{H}_m\text{-(E'Me}_3)_n\text{(E''Me}_3)_o\text{(E'''Me}_3)_p$ ($m + n + o + p = 3$) werden x mol $\text{TosN}_2\text{H}_m + n\text{(E'Me}_3)_o\text{(E''Me}_3)_p$ mit nx mol Me_3ENMe_2 umgesetzt (Reaktionstemp., -zeit, Lösungsmittel siehe Tab. 1). Die Reinigung der gewonnenen Tosylhydrazine, außer **7**, erfolgt nach Abziehen des Lösungsmittels durch Umkristallisation aus Äther/Pentan. Zur Reinigung von **7** wurde das gebildete Reaktionsprodukt zunächst aus Äther bei –30°C umkristallisiert, wobei **1c** und **14** sowie ein Teil von **7** ausfallen und verworfen werden. Das nach Abziehen des Äthers verbleibende **7** wird aus Äther/Pentan umkristallisiert. Präparative, physikalische und analytische Daten siehe Tab. 1, 2.

Darstellungsverfahren A3 (Synthese von 8a, 9, 10, 12, 15): Zur Darstellung von $\text{TosN}_2\text{(EMe}_3\text{)-(SiMe}_3)_x\text{(E'Me}_3)_y$ ($E' = \text{Si, Ge}$) tropft man zu $\text{TosN}_2\text{H(SiMe}_3)_x\text{(E'Me}_3)_y$ in Benzol bei Raumtemp. langsam eine äquimolare Menge $\text{LiN(SiMe}_3)_2$ in Benzol. Ausgefallenes $\text{TosN}_2\text{Li(SiMe}_3)_x\text{(E'Me}_3)_y$ wird abfiltriert, in Benzol suspendiert und bei Raumtemp. mit einer äquimolaren Menge Me_3ECl ($E = \text{Si, Ge, Sn}$) umgesetzt. Die Reinigung der gewonnenen Tosylhydrazine erfolgt nach Abfiltrieren von gebildetem LiCl sowie Abziehen des Lösungsmittels durch Umkristallisieren aus Äther/Pentan. Präparative, physikalische und analytische Daten siehe Tab. 1, 2.

Darstellungsverfahren A4 (Synthese von 8b, 11): Zur Darstellung von **8b** setzt man **8c** mit 3,5 Moläquiv. Me_3GeCl in Benzol 16 h bei 70°C um. Das i. Hochvak. von flüchtigen Substanzen befreite Reaktionsgemisch wird in Benzol mit $\text{KN(SiMe}_3)_2$ ²¹⁾ versetzt (zur Überführung von mit etwa 15% Ausb. zusätzlich gebildetem **11** in das benzolunlösliche Kaliumsalz). Die Reinigung von **8b** erfolgt dann nach Abziehen von Lösungsmittel sowie $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ durch Umkristallisieren aus Pentan (Tab. 1, 2).

Zur Darstellung von **11** setzt man **8b** mit einer äquimolaren Menge $\text{Me}_3\text{SnNAt}_2$ in Benzol 12 h bei 70°C um. Das i. Hochvak. von Flüchtigem befreite Produkt wird aus Pentan umkristallisiert (Tab. 1, 2).

Darstellungsverfahren B (Synthese von 2a, 3b, 4a): Zur Darstellung von **2a** tropft man in THF gelöstes Tosylchlorid zu einem äquimolaren, in THF bei –78°C gelösten Gemisch der Bis(trimethylsilyl)hydrazine. Man erwärmt langsam auf –10°C und zieht nach 4 h Reaktionszeit alles Flüchtige ab. Dann wird die rasch hergestellte Lösung des Reaktionsprodukts in Äther/Pentan sofort auf –78°C abgekühlt, worauf **2a** (nur haltbar bei –78°C) auskristallisiert. – Zur Darstellung von **3b** bzw. **4a** wird ein äquimolares Gemisch von Tosylchlorid und Tris(trimethylgermyl)- bzw. Tris(trimethylsilyl)hydrazin in Benzol bei 40°C bzw. in siedendem THF 2 h umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels sowie des gebildeten Me_3GeCl (Me_3SiCl) wird aus CH_2Cl_2 /Pentan (Äther/Pentan) umkristallisiert (Tab. 1, 2).

²⁴⁾ Nach Literaturangaben²²⁾ soll sich GeMe_4 in Anwesenheit von GaCl_3 bei 150°C bereits in 16 h vollständig zu GeCl_4 umsetzen. Offenbar enthielt das dort verwendete GeMe_4 noch Spuren eines anderen Katalysators, da unser eingesetztes, laut Massenspektrum sehr reines GeMe_4 ²³⁾ selbst bei 280°C nur sehr langsam mit GeCl_4 reagierte.

Tab. 2. Analysenwerte der Verbindungen 1–15

<i>p</i> -toluolsulfonohydrazid	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
		C	H	N
<i>N</i> -Trimethylsilyl- (1a)	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ SSi (258.3)	Ber. 46.48 Gef. 45.54	7.02 6.95	10.84 10.79
<i>N</i> -Trimethylgermyl- (1b)	C ₁₀ H ₁₈ GeN ₂ O ₂ S (302.7)	Ber. 39.65 Gef. 39.05	5.94 5.69	9.25 9.20
<i>N</i> -Trimethylstannyl- (1c)	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ SSn (348.8)	Ber. 34.41 Gef. 33.56	5.16 4.96	8.03 7.99
<i>N'</i> -Trimethylsilyl- (2a)	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ SSi (258.3)	Ber. 46.48 Gef. 45.80	7.02 6.91	10.84 10.74
<i>N, N'</i> -Bis(trimethylsilyl)- (3a)	C ₁₃ H ₂₆ N ₂ O ₂ SSi ₂ (330.4)	Ber. 47.31 Gef. 46.95	7.89 7.61	8.48 8.19
<i>N, N'</i> -Bis(trimethylgermyl)- (3b)	C ₁₃ H ₂₆ Ge ₂ N ₂ O ₂ S (419.4)	Ber. 37.23 Gef. 34.97	6.20 5.87	6.68 6.78
<i>N', N'</i> -Bis(trimethylsilyl)- (4a)	C ₁₃ H ₂₆ N ₂ O ₂ SSi ₂ (330.4)	Ber. 47.31 Gef. 45.89	7.89 7.63	8.48 8.47
<i>N</i> -Trimethylgermyl- <i>N'</i> -trimethylsilyl- (5)	C ₁₃ H ₂₆ GeN ₂ O ₂ SSi (375.0)	Ber. 41.64 Gef. 41.26	6.94 7.10	7.47 7.50
<i>N'</i> -Trimethylsilyl- <i>N</i> -trimethylstannyl- (6)	C ₁₃ H ₂₆ N ₂ O ₂ SSiSn (421.0)	Ber. 37.05 Gef. 36.22	6.17 5.74	6.65 6.68
<i>N'</i> -Trimethylgermyl- <i>N</i> -trimethylstannyl- (7)	C ₁₃ H ₂₆ GeN ₂ O ₂ SSn (465.5)	Ber. 33.54 Gef. 31.15	5.59 5.28	6.02 6.23
<i>N, N', N'</i> -Tris(trimethylsilyl)- (8a)	C ₁₆ H ₃₄ N ₂ O ₂ SSi ₃ (402.5)	Ber. 47.70 Gef. 46.33	8.51 8.27	6.95 6.91
<i>N, N', N'</i> -Tris(trimethyl- germyl)- (8b)	C ₁₆ H ₃₄ Ge ₃ N ₂ O ₂ S (536.0)	Ber. 35.83 Gef. 34.38	6.34 5.83	5.22 5.25
<i>N, N', N'</i> -Tris(trimethyl- stannyl)- (8c)	C ₁₆ H ₃₄ N ₂ O ₂ SSn ₃ (674.3)	Ber. 28.48 Gef. 28.08	5.04 4.77	4.15 4.30
<i>N</i> -Trimethylgermyl- <i>N', N'</i> -bis(trimethylsilyl)- (9)	C ₁₆ H ₃₄ GeN ₂ O ₂ SSi ₂ (447.0)	Ber. 42.95 Gef. 42.72	7.60 7.57	6.27 6.65
<i>N', N'</i> -Bis(trimethylsilyl)- <i>N</i> -trimethylstannyl- (10)	C ₁₆ H ₃₄ N ₂ O ₂ SSi ₂ Sn (493.1)	Ber. 38.94 Gef. 37.07	6.89 6.81	5.68 5.68
<i>N', N'</i> -Bis(trimethylgermyl)- <i>N</i> -trimethylstannyl- (11)	C ₁₆ H ₃₄ Ge ₂ N ₂ O ₂ SSn (582.1)	Ber. 32.99 Gef. 32.16	5.84 5.85	4.81 4.42
<i>N, N'</i> -Bis(trimethylgermyl)- <i>N'</i> -trimethylsilyl- (12)	C ₁₆ H ₃₄ Ge ₂ N ₂ O ₂ SSi (491.5)	Ber. 39.10 Gef. 39.33	6.92 6.84	5.70 5.91
<i>N'</i> -Trimethylsilyl- <i>N, N'</i> -bis(trimethylstannyl)- (13)	C ₁₆ H ₃₄ N ₂ O ₂ SSiSn ₂ (583.7)	Ber. 32.87 Gef. 31.95	5.82 5.56	4.80 4.85
<i>N'</i> -Trimethylgermyl- <i>N, N'</i> -bis(trimethylstannyl)- (14)	C ₁₆ H ₃₄ GeN ₂ O ₂ SSn ₂ (628.2)	Ber. 30.57 Gef. 29.45	5.41 5.22	4.45 4.29
<i>N'</i> -Trimethylgermyl- <i>N'</i> -trimethylsilyl- <i>N</i> -trimethylstannyl- (15)	C ₁₆ H ₃₄ GeN ₂ O ₂ SSiSn (537.6)	Ber. 35.68 Gef. 35.07	6.33 6.57	5.21 5.22

Umsetzungen von 1–15 mit MN(SiMe₃)₂ (M = Li, Na, K): Von den Tosylhydrazinen reagieren die H- bzw. Me₃Sn-haltigen Verbindungen (1–7, 8c, 10, 11, 13–15) mit MN(SiMe₃)₂. Tropft man 5 mmol LiN(SiMe₃)₂ in 50 ml Äther langsam zu einer gut gerührten Lösung von 5 mmol 3a bzw. 5 in 50 ml Äther bei 0°C, so isoliert man die Lithiumsalze 16a, b als ätherunlösliche Niederschläge²⁵⁾. Die abfiltrierten Salze werden mehrmals mit Pentan gewaschen und anschließend i. Hochvak. vom Lösungsmittel befreit (Ausb. 90%).

²⁵⁾ Bei Verwendung von LiBu erhält man geringere Ausbeuten.

Lithium-N-(p-tolylsulfonyl)-N',N'-bis(trimethylsilyl)hydrazid (16a):

LiC₁₃H₂₃N₂O₂SSi₂ (336.6) Ber. C 46.39 H 7.49 N 8.32 Li 2.07
 Gef. C 43.81 H 7.00 N 7.99 Li 2.00

Lithium-N'-trimethylgermyl-N-(p-tolylsulfonyl)-N''-(trimethylsilyl)hydrazid (16b):

LiC₁₃H₂₅GeN₂O₂SSi (380.7) Ber. C 40.98 H 6.56 N 7.35 Li 1.82
 Gef. C 38.32 H 6.02 N 6.68 Li 1.50

Die Umsetzung von 10.0 mmol **3b** mit 10.0 mmol LiN(SiMe₃)₂ in je 40 ml Äther bei 0°C liefert nicht Lithium-bis(trimethylgermyl)tosylhydrazid, sondern in komplexer Reaktion 5.2 mmol N₂, 10.0 mmol (Me₃Si)₂NH, 7.6 mmol (Me₃Ge)₂NH, 0.46 mmol **8b**, 0.35 mmol **3b**, 0.17 mmol **1b**, 1.1 mmol (Me₃Ge)₂O neben einem unlöslichen Produkt. Der Nachweis der einzelnen Produkte erfolgte nach Trennung in vier Fraktionen [1. -196°C, Hochvak.: N₂; 2. 0°C, Hochvak.: (Me₃Si)₂NH, (Me₃Ge)₂O, (Me₃Ge)₂NH; 3. Ätherextraktion: **1b**, **3b**, **8b**; 4. unlöslicher Rückstand (lithium-

Tab. 3. Umsetzungen der Tosylhydrazine **1-8** (jeweils 1 mmol) mit Me₃SiNMe₂, Me₃GeNMe₂ sowie Me₃SnNÄt₂ in Benzol (jeweils 3 ml)

Tosyl- hydr.	Reaktionspartner		Reaktionsbeding.			Reaktionsprodukte ^{a)} (neben HNR ₂ u. Me ₃ E ^(*) NR ₂)
	Amin	Mol- Verh.	Temp. (°C)	Zeit (h)	Umsatz (%)	
1a	Me ₃ SiNMe ₂	1:1	60	18	50	100% 3a ^{b)}
	Me ₃ GeNMe ₂	1:1	60	3	90	100% 5b ^{b)}
	Me ₃ SnNÄt ₂	1:1	25	4	100	100% 6
1b	Me ₃ SiNMe ₂	1:1	60	18	25	100% 5b ^{b)}
	Me ₃ GeNMe ₂	1:1	60	12	65	100% 3b ^{b)}
	Me ₃ SnNÄt ₂	1:1	25	2	95	90% 7 , 5% 1c , 5% 14
1c	Me ₃ SiNMe ₂	1:1	60	18	15	100% 6 ^{b)}
	Me ₃ GeNMe ₂	1:1.5	60	11	90	65% 7 , 35% 14 ^{b)}
	Me ₃ SnNÄt ₂	1:2.5	40	3	100	100% 8c
3a	Me ₃ GeNMe ₂	1:3	70	30	70	20% 5 , 37% 12 , 16% 3b , 27% 8b ^{b)}
	Me ₃ SnNÄt ₂	1:1.5	70	12	85	50% 6 , 50% 13
3b	Me ₃ GeNMe ₂	1:1	60	4	25	100% 8b ^{b)}
	Me ₃ SnNÄt ₂	1:2	60	18	100	3% 7 , 75% 14 , 22% 11
5	Me ₃ GeNMe ₂	1:2	60	22	30	60% 12 , 20% 3b , 20% 8b ^{b)}
	Me ₃ SnNÄt ₂	1:2	50	16	80	80% 6 , 15% 13 , 5% 15
6	Me ₃ GeNMe ₂	1:2	60	18	30	60% 15 , 5% 7 , 35% 11 ^{b)}
	Me ₃ SnNÄt ₂	1:2	60	12	90	100% 13
7	Me ₃ GeNMe ₂	1:2	60	18	50	100% 11 ^{b)}
	Me ₃ SnNÄt ₂	1:2	60	1	90	100% 14
8a	Me ₃ GeNMe ₂	1:2	60	17	8	100% 9 ^{b)}
	Me ₃ SnNÄt ₂	1:2	60	17	17	100% 10
8b	Me ₃ SnNÄt ₂	1:1	70	12	90	88% 11 , 12% 14

^{a)} Der Umsatz bezieht sich jeweils auf das eingesetzte Tosylhydrazin, die wiedergegebenen Ausbeuten beziehen sich jeweils nur auf die gebildeten substituierten Tosylhydrazine, deren Gesamtausbeute zu 100% festgesetzt wurde. Fehlergrenze ± 3%.

^{b)} Dazu Produkte der Redoxdisproportionierung der eingesetzten bzw. gebildeten Tosylhydrazine.

haltig] massen- sowie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch²⁶⁾, die Mengenbestimmung volumetrisch (N_2) bzw. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (übrige Produkte). Ähnlich unübersichtlich wie im Falle von **3b** verlaufen die – weniger eingehend untersuchten – Reaktionen der verbleibenden wasserstoffhaltigen sowie der Me_3Sn -haltigen Tosylhydrazine mit $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$. Letztere Verbindungen reagieren in jedem Falle u. a. zu $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$ ²⁶⁾.

Pyrolyse der Alkalimetalltosylhydrazide 16a, b: Zur Darstellung der Azoverbindungen **17a, b** thermolysiert man 5 mmol **16a, b** i. Hochvak. bei 100°C und leitet das Thermolysegas durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle. Dabei darf der auf N_2 zurückgehende Druck nach der Falle 10^{-3} Torr nicht überschreiten. Das in der Falle sich absetzende blaue, unterhalb -30°C metastabile Kondensat wird bei -35°C in 5 ml Pentan gelöst und bei -78°C auskristallisiert. Man erhält etwa 4 mmol **17a, b** (80%). Die Identifizierung der instabilen, einer üblichen C, H, N-Analyse nicht zugänglichen Azoverbindungen erfolgte im Falle von Bis(trimethylsilyl)diimin (**17a**) durch Vergleich mit einer authent. Probe [$^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\delta = -15.5$ Hz (s, CH_3); UV (Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 784$ nm]²⁾, im Falle von (Trimethylgermyl)(trimethylsilyl)diimin (**17b**) massenspektrometrisch [$^1\text{H-NMR}$ (Pentan): $\delta = -11.2$ Hz, (s, CH_3Si), -20.2 Hz (s, CH_3Ge); UV (Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 734$ nm].

Umsetzungen von 1–8 mit Me_3ENR_2 ($E = \text{Si, Ge, Sn; R} = \text{Me, Ät}$): Einzelheiten der Umsetzung von $\text{TosN}_2\text{H}_m(\text{E}'\text{Me}_3)_n(\text{E}''\text{Me}_3)_o(\text{E}'''\text{Me}_3)_p$ (**1–8**; $m + n + o + p = 3$) mit Me_3ENR_2 in Benzol sind dem allgemeinen Teil sowie der Tab. 3 zu entnehmen. Der Nachweis der gebildeten Tosylhydrazine erfolgte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch.

Die mit den Tosylhydrazinen stets entstehenden Amine HNR_2 und/oder $\text{Me}_3\text{E}^{(\text{''''})}\text{NR}_2$ sowie gegebenenfalls im Zuge der Redoxdisproportionierung (vgl. Tab. 3) entstehenden Oxide $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{O}$ wurden ebenfalls $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert²⁶⁾. Der Nachweis der Redoxdisproportionierungsprodukte *p*-Tolyl- SO_mSO_n -*p*-Tolyl ($m, n = 0, 1, 2$) erfolgte massenspektrometrisch. Hierzu wurden Spektren von den Reaktionsproduktgemischen bei 10^{-6} Torr und ansteigenden Temperaturen (25 – 60°C) aufgenommen und die Molekülpeaks durch Niederenergiespektren gesichert.

²⁶⁾ $^1\text{H-NMR}$ -Daten der nachfolgenden Substanzen in Benzol gegen iTMS: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$: $\delta = -6.8$ Hz (s, CH_3); $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{O}$: -19.1 (s, CH_3); $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$: -5.3 (s, CH_3); $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{NH}$: -15.0 (s, CH_3); $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$: -12.2 (s, CH_3Si), -14.6 (s, CH_3Sn); Me_2NH : -108 (s, CH_3); $\text{Ät}_2\text{NH}$: -59 (t, $J = 7$ Hz, CH_3), -145 (q, $J = 7$ Hz, CH_2).