

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.

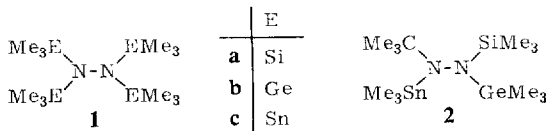
On Derivatives of Hydrazine, 2¹⁾

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

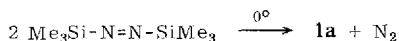


¹⁾ 1. Mitteil. vgl. l. c. ²⁾ Zugleich 15. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums; 14. Mitteil.: N. Wiberg und W. Uhlenbrock, Chem. Ber. 104, 2643 (1971).

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



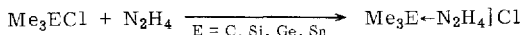
gewinnen²⁾. Die Synthese von **1a** regte dazu an, als Beispiele der noch wenig untersuchten Germyl- und Stannyhydrazine^{7,8)} auch Tetrakis(trimethylgermyl)-hydrazin (**1b**), Tetrakis(trimethylstannyl)-hydrazin (**1c**) sowie Hydrazine (Me₃E)₂N—N(EMe₃)₂ wie **2** mit verschiedenen Elementen E der 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).

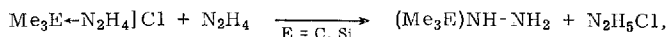
7) F. Glockling, The Chemistry of Germanium, 1. Aufl., Academic Press, London 1969.

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).

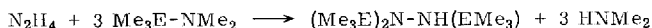
bilden, nur im Falle $E = C$ und Si Chlorwasserstoff in Anwesenheit überschüssigen Hydrazins ab,



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)

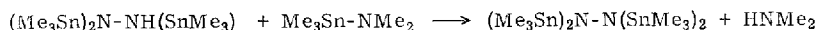
Die Umsetzung von Hydrazin mit Trimethylelement-dimethylaminen Me_3E-NMe_2 liefert im Falle $E = Sn$ demgegenüber glatt das gewünschte Hydrazin **1c**, da Dimethylamin zum Unterschied von Chlorwasserstoff leicht aus Reaktionszwischenstufen wie $Me_3(Me_2N)E\leftarrow-N_2H_4$ abgespalten wird. Dabei erfolgt 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).

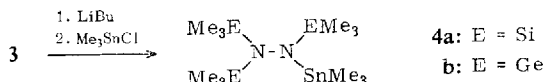
¹⁵⁾ K. Witke, P. Reich und H. Kriegsmann, J. organomet. Chem. **15**, 37 (1968); K. Seppelt und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **103**, 3939 (1970).

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.

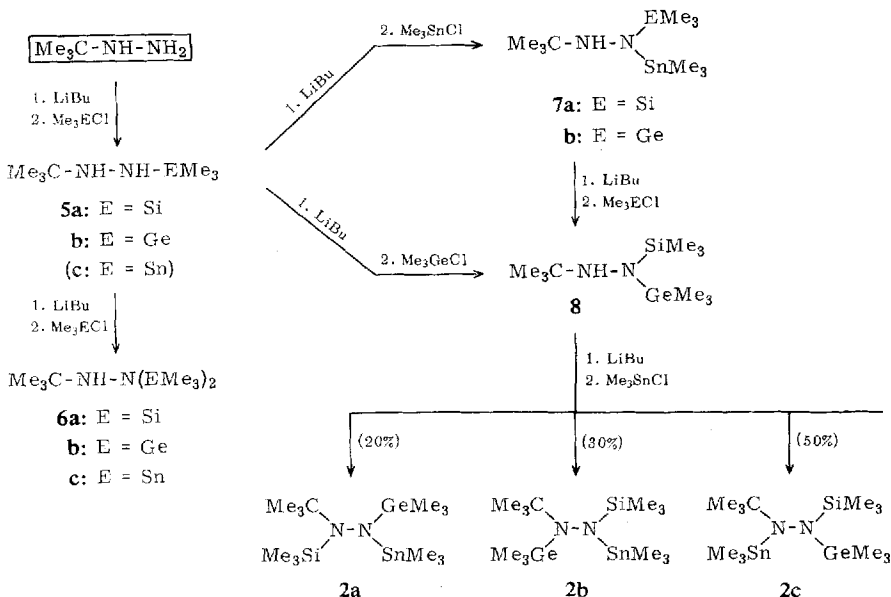
Umsetzung von Hydraziden mit Trimethylelement-chloriden (Syntheseweg A3)

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



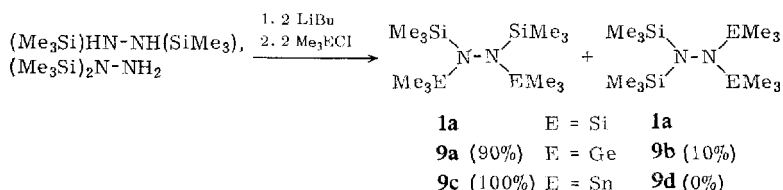
18) K. Seppelt und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **102**, 1247 (1969).

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

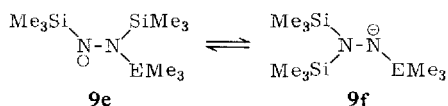
20) tert.-Butylchlorid reagiert mit starken Basen unter Chlorwasserstoff-Eliminierung bekanntlich zu Isobuten.

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:



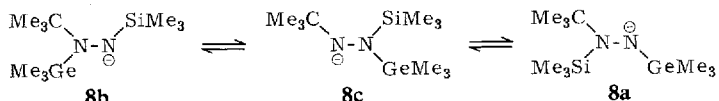
Geht man von der sicher berechtigten Annahme aus, daß Trimethylelementgruppen in der Reihenfolge $\text{Me}_3\text{Sn} < \text{Me}_3\text{Ge} < \text{Me}_3\text{Si}$ negative Ladungen auf benachbarten Atomen zunehmend besser zu stabilisieren vermögen, so sollte von den beiden Reaktionszwischenprodukten **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 $\text{9e} \rightleftharpoons \text{9f}$ 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.

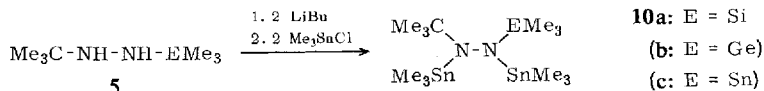
²²) R. West, M. Ishikawa und R. E. Bailey, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4648 (1966); **89**, 4068, 4072 (1967); R. West und M. Ishikawa, ebenda **89**, 4981 (1967).

Trimethylgermyl- bzw. Trimethylsilylchlorid zu **7a** bzw. **7b** letztlich nicht **2**, sondern **8** erhält. Einen entsprechenden Reaktionsverlauf (Austausch einer Trimethylstannyl- durch eine Me_3E -Gruppe) findet man ganz allgemein bei Trimethylstannylhydrazinen²³⁾. Das „Hydrazidverfahren“ (A3) eignet sich nach unseren bisherigen Erfahrungen deshalb bevorzugt zur Einführung von Me_3E -Gruppen mit $\text{E} = \text{Si, Ge, Sn; } \neq \text{C}$ in Hydrazine $(\text{Me}_3\text{E}')_n\text{N}_2\text{H}_{4-n}$, die keine Trimethylstannylgruppen enthalten ($\text{E}' = \text{C, Si, Ge; } \neq \text{Sn}$). Dementsprechend verhält sich **8** gegen Butyllithium „normal“; es kommt nach Protonenabstraktion offensichtlich zur Bildung isomerer Anionen:

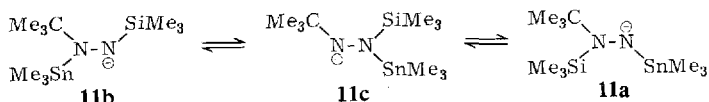


Dies macht die gleichzeitige Bildung der drei isomeren Hydrazine **2** nach Zugabe von Trimethylstannylchlorid verständlich.

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



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



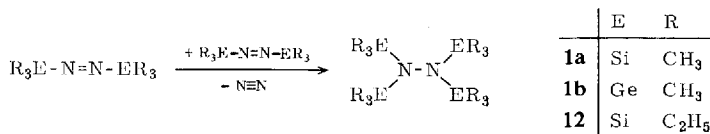
das Hydrazid **11a** in Übereinstimmung mit dem oben Besprochenen (vgl. $\mathbf{9e} \rightleftharpoons \mathbf{9f}$, $\text{E} = \text{Sn}$) energetisch viel instabiler als **11b** und **c** und damit nicht wesentlich am Gleichgewicht beteiligt. Es kann mithin nur die ausschließliche zu **10a** führende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

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

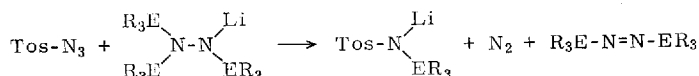
Die reduktive Spaltung der π -Bindung organischer Azoverbindungen bzw. der isomeren Hydrazone (sowie auch Azine) durch Wasserstoff, Alkalimetalle bzw. Metallorganyle ist als Darstellungsweg für Organylhydrazine wohl bekannt²⁴⁾. Eine reduktive Spaltung der π -Bindung von Diimininen $\text{R}_3\text{E}-\text{N}=\text{N}-\text{ER}_3$ durch R_3E -Gruppen erfolgt nach unseren Ergebnissen durch Diimine $\text{R}_3\text{E}-\text{N}=\text{N}-\text{ER}_3$ als R_3E -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.



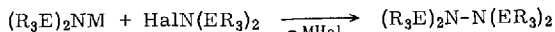
Auf diesem Wege wurde **1a** erstmals von uns synthetisiert²⁾. Ganz analog stellten wir auch Tetrakis(triäthylsilyl)-hydrazin (**12**) dar. Da man die substituierten Diimine u. a. nach



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

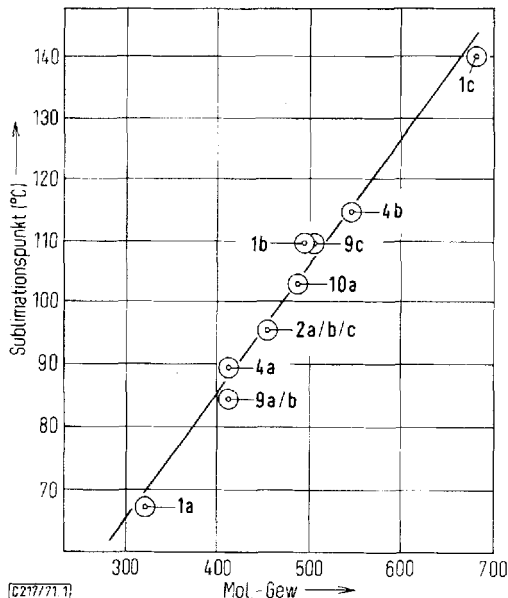
Einige physikalische Eigenschaften der von uns synthetisierten Hydrazine sind zusammen mit dem Verfahren ihrer Darstellung in der Tab. 1 aufgeführt. Da die vollsubstituierten Hydrazine im allgemeinen aus teilsubstituierten Hydrazinen gewonnen werden, sind auch Darstellung und physikalische Eigenschaften 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, $\text{Sdp}_{0,001} 103^\circ$) 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 ($\text{E} = \text{C}$: -64 ± 6 Hz; $\text{E} = \text{Si}$: -6 ± 6 Hz; $\text{E} = \text{Ge}$: -16 ± 5 Hz; $\text{E} = \text{Sn}$: -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)

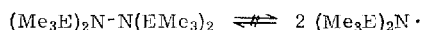
Verb.- Nr.					Darstellung Reak- tant	Roh- ausb. %	Schmp. Sdp./Torr	physik. Eigenschaften Subl.-P./Torr	1H-NMR (± 0.3 Hz) ^{a)}				
	①	②	③	④					①	②	③	④	
1a	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	3a	95	286°	—	65°/0.5	-12.0	-12.0	-12.0	-12.0
b	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	3b	95	311°	—	110°/0.5	-15.5	-15.5	-15.5	-15.5
c	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	N ₂ H ₄	70	fest ^{e)}	—	140°/0.5	-8.5	-8.5	-8.5	-8.5
4a	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	3a	95	fest ^{e)}	—	90°/0.5	-7.5	-7.5	-5.6	-16.2
b	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	3b	95	fest ^{e)}	—	115°/0.5	-15.0	-15.0	-13.4	-11.7
9b	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	13	10	fest	—	85°/0.5 ^{d)}	-7.4	-7.4	-19.2	-19.2
a	Me ₃ Si	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	Me ₃ Si	13	90	fest	—	85°/0.5 ^{d)}	-6.9	-19.8	-19.8	-6.9
c	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	Me ₃ Si	13	90	fest ^{e)}	—	110°/0.5	-6.0	-16.0	-16.0	-6.0
10a	Me ₃ C	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	Me ₃ Si	5a	70	fest ^{e)}	—	103°/0.5	-65.5	-14.4	-14.4	-5.2
2a	Me ₃ C	Me ₃ Si	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	8	85	fest ^{e)}	—	96°/0.5 ^{d)}	-69.3	-9.2	-17.6	-14.0
b	Me ₃ C	Me ₃ Ge	Me ₃ Si	Me ₃ Sn									
c	Me ₃ C	Me ₃ Sn	Me ₃ Si	Me ₃ Ge									
3a	Me ₃ Si	H	Me ₃ Si	Me ₃ Si	N ₂ H ₄	> 50	flüs.	90°/0.5	—	-7.0	?	-8.2	-8.2 ^{f)}
b	Me ₃ Ge	H	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	N ₂ H ₄	70	flüs.	98°/0.5	—	-15.5	?	-17.0	-17.0 ^{f)}
c	Me ₃ Sn	H	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	N ₂ H ₄	50	flüs.	110°/0.5	—	-13.6	?	-12.6	-12.6 ^{f)}

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 $1600/\text{cm}$) 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 Isomerengemisches **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 Isomerengemisch vorhandenen Hydrazins **9a** geschlossen.

Chemische Eigenschaften

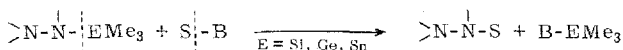
Unter den chemischen Eigenschaften der Hydrazine $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N}-\text{N}(\text{EMe}_3)_2$ fällt deren beachtliche *thermische Stabilität* auf (stannylierte Hydrazine sind thermisch bis über 200° , die übrigen sogar noch bei höheren Temperaturen beständig). Ein Spaltungsgleichgewicht



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 Tetraarylhiazinen³⁰⁾) wird nicht beobachtet. Auch unter Elektronenbeschuß im Massenspektrometer und unter UV-Bestrahlung beobachtet man keine Spaltung der Stickstoff-Stickstoff-Bindung.

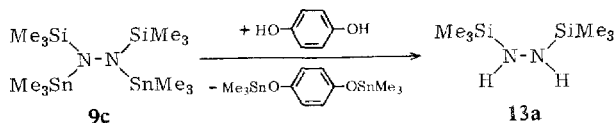
³⁰⁾ H. Musso, Chem. Ber. **92**, 2881 (1959).

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



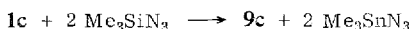
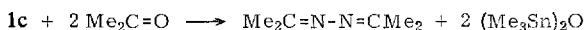
in der Reihenfolge $\text{E} = \text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$ zu. So ist die N-E-Bindung der vierfach und dreifach trimethylsilylierten sowie vierfach germylierten Hydrazine **1a**, **3a**, **1b** gegen Wasser recht stabil ($\text{S-B} = \text{H-OH}$, **1a** kann mit Vorteil aus Methanol umkristallisiert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



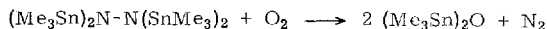
(Wegen der Unlöslichkeit von Bis-O-trimethylstannyl-hydrochinon in organischen Lösungsmitteln verwendet man als Protolysemittel mit Vorteil Hydrochinon.)

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 stannilyerter 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 *Lufstrom*. 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.

$C_6H_{18}OSn_2$ (343.4) Ber. C 20.97 H 5.25 Gef. C 20.44 H 5.80

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]