

Eine ^{15}N -NMR-Untersuchung einiger Trimethylstannylhydrazine

A ^{15}N NMR Study of Some Trimethylstannylhydrazines

Bernd Wrackmeyer*

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,
Postfach 101251, D-8580 Bayreuth

Theo Gasparis-Ebeling und Heinrich Nöth

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

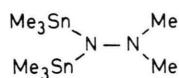
Z. Naturforsch. **44b**, 653–658 (1989); eingegangen am 18. Januar 1989

Trimethylstannylhydrazines, Conformation, ^{119}Sn NMR Spectra, ^{15}N NMR Spectra,
 ^{119}Sn – ^{15}N Coupling Constants

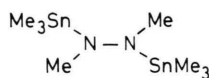
The trimethylstannylhydrazines $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N}-\text{NMe}_2$ (**1**), $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{Me})\text{N}-\text{N}(\text{Me})\text{SnMe}_3$ (**2**), $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N}-\text{N}(\text{Me})\text{SnMe}_3$ (**3**), and $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N}-\text{N}(\text{Ph})\text{SnMe}_3$ (**4**) have been studied by ^{15}N NMR at natural abundance. A correlation between $\delta^{15}\text{N}$ of hydrazines and $\delta^{15}\text{N}$ of corresponding amines (replacement of one N-atom by the CH-unit) is proposed in order to estimate $\delta^{15}\text{N}$ values and to support the non-trivial assignment of ^{15}N resonances of hydrazines. Geminal coupling constants $^2J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})$ have been observed for the first time. Their relative magnitude is related to the probability of the N–Sn bond being in *cis*-position with respect to the orientation of the lone electron pair at the ^{15}N nucleus in the $^{119}\text{Sn}-\text{N}-^{15}\text{N}$ fragment. Treatment of **4** with phenylacetylene causes non-selective cleavage of the Sn–N bonds, leading to the trimethylstannylhydrazines **5** and **6** which have been characterized by ^{119}Sn and ^{15}N NMR spectroscopy in solution.

Das zunehmende Interesse am Einsatz reaktiver Zinn–Stickstoff-Verbindungen in der metallorganischen Synthese [1, 2] verlangt auch ihre weitgehende Charakterisierung in Lösung. Neben den bereits relativ gut untersuchten Stannylaminen verdienen Hydrazin-Derivate Beachtung. So sind die Trimethylstannylhydrazine vom Typ **1–4** leicht zugänglich [3, 4] und mittels ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie bereits ausführlich charakterisiert [4].

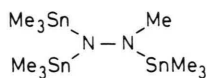
Für die Diskussion der Bindungsverhältnisse dieser Hydrazin-Derivate sollten ^{15}N -NMR-Parameter [$\delta^{15}\text{N}$ -Werte und Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})$] ergänzende Informationen liefern, die zudem für die Charakterisierung anderer Hydrazine und Zinn–Stickstoff-Verbindungen wichtig sind. Im Rahmen unserer ^{15}N -NMR-Untersuchungen an Element–Stickstoff-Verbindungen [5] berichten wir in dieser Arbeit über Messungen an den Trimethylstannyl-



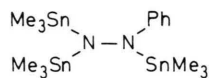
1



2



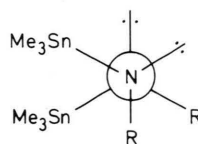
3



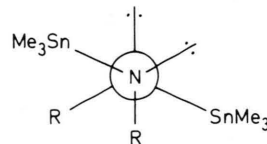
4

Dabei folgt aus der Temperaturabhängigkeit der ^{119}Sn -NMR-Parameter [chemische Verschiebungen $\delta^{119}\text{Sn}$ und Kopplungskonstanten $^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$, $^3J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$], daß mehrere verschiedene Konformere (z.B. **A**, **B**) unterschiedlicher Energie vorliegen.

hydrazinen **1–4**. Zudem haben wir erste Versuche unternommen, um Trimethylstannylhydrazine mit NH-Bindungen (**5–7**) in Lösung zu erzeugen und mittels ^{119}Sn - und ^{15}N -NMR zu identifizieren.



A



B

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Bernd Wrackmeyer.

Ergebnisse und Diskussion

Die ^{15}N -NMR-Parameter finden sich in Tab. I zusammen mit bekannten [4] und neuen ^{119}Sn -NMR-Daten. Für die Aufnahme der ^{15}N -NMR-Spektren in natürlicher Häufigkeit hat sich die refokussierte INEPT-Pulssequenz [6] als vorteilhaft erwiesen (vgl. Experimentelles und Abb. 1, 2).

Für die schonende Protolyse der SnN-Bindungen wählten wir **4** und entschieden uns für eine Untersuchung der Reaktion mit Phenylacetylen [7]. Die ^{15}N -NMR-Spektren der Reaktionslösungen, die bei der Umsetzung von **4** mit Phenylacetylen entstehen, wurden ebenfalls mit der refokussierten INEPT-Pulssequenz mit ^1H -Entkopplung [6] aufgenommen, jedoch mit den entsprechenden Wartezeiten für NH-Gruppen mit $^1J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 90\text{ Hz}$.

Zuordnung der ^{15}N -Resonanzen und der $J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})$ -Werte

Bisher sind nur wenige metallorganisch substituierte Hydrazine mittels ^{15}N -NMR-Spektroskopie untersucht worden [8], so daß es keine zuverlässige Voraussage über den Substituenteneffekt einer Me_3Sn -Gruppe auf die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte gibt. Für die Verbindung **4** läßt sich eine Zuordnung der ^{15}N -Resonanzen aufgrund der charakteristisch entschirmenden Wirkung der Phenyl-Gruppe treffen. Bei Berücksichtigung der relativen Intensität der $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten folgt aus dieser Zuordnung, daß die großen $|J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})|$ -Werte jeweils der Kopplung $^1J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})$ zuzuschreiben sind. Es bleibt jedoch zu klären, ob diese Zuordnung für die Verbindungen **1** und **3** übernommen werden kann.

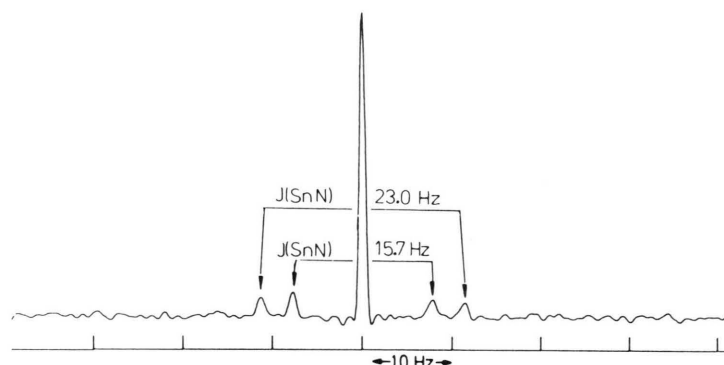


Abb. 1. 20,3 MHz ^{15}N -NMR-Spektrum von 1,2-Bis(trimethylstannyl)dimethylhydrazin (**2**) ca. 40% in C_6D_6 bei 27–28 °C, aufgenommen mit der refokussierten INEPT-Pulssequenz [6b, c] und ^1H -Entkopplung. Dabei wurde $^3J(^{15}\text{NSn}^1\text{H}) = 1,5\text{ Hz}$ angenommen ($D_2 = 0,167\text{ s}$, $D_3 = 0,0417\text{ s}$): 2000 scans, Acquisitionszeit 2 s, Puls wiederholungszeit $D_1 = 3\text{ s}$ (Meßzeit $\sim 3\text{ h}$). Auch bei Annahme einer Kopplung $J(^{15}\text{NC}^1\text{H}) = 2\text{ Hz}$ läßt sich dieses Spektrum bei ungefähr gleichem Zeitaufwand erhalten. Die $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten sind klar zu erkennen und treten für $^1J(\text{Sn}^{15}\text{N})$ und $^2J(\text{Sn}^{15}\text{N})$ mit der gleichen Intensität auf.

Nr.	$\delta^{15}\text{N}$ [$J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})$]	$\delta^{119}\text{Sn}$ [$J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$] ^c	
1	–304,1 (NSn ₂) [5,1] (1J)	–282,9 (NMe ₂) [46,0] (2J)	49,0 [486,0] (2J)
2	–308,0 [23,0, 15,7] ^d		49,0 [244,0] (3J)
3	–317,1 (NSn ₂) [5,9] (1J) [14,6] (2J)	–293,5 (NMeSn) [19,1] (1J) [40,5] (2J)	61,5 (NSn ₂) [833,0] (2J) [50,2] (3J)
4	–313,4 (NSn ₂) [46,4] (1J) [20,0] (2J)	–266,7 (NPhSn) [45,7] (1J) [<2] (2J)	79,5 [640,5] (2J) [21,0] (3J)
5	n.b. (NSn ₂)	–270,7 (NHPh) [5,0] (2J)	81,0 [439,0] (2J)
6	–309,3 (NHSn) [29,0, 25,0] ^d	n.b. (NPhSn)	64,9 (NHSn) ^c [112,2] (3J)
			49,5 (NPhSn) ^c [112,2] (3J)

Tab. I. ^{15}N - und ^{119}Sn -NMR-Daten^{a,b} der Trimethylstannylhydrazine **1–6**.

^a In C_6D_6 (ca. 40–60%) bei 27–28 °C in 10-mm-Röhren; ^b $\delta^{15}\text{N}$ -Werte relativ zu reinem MeNO_2 (extern) mit $\Xi_{(15\text{N})} = 10136757\text{ Hz}$; $\delta^{119}\text{Sn}$ -Werte (für **1–4** vgl. [4]) relativ zu reinem Me_4Sn (extern) mit $\Xi_{(119\text{Sn})} = 37290665\text{ Hz}$; Kopplungskonstanten in [] in Hz; $J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N}) \pm 1\text{ Hz}$; $J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}) \pm 1,5\text{ Hz}$; ^c erhalten durch Multiplikation von $J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})$ mit 1,0465 (= $\gamma(^{119}\text{Sn})/\gamma(^{117}\text{Sn})$); ^d eine Zuordnung bezüglich 1J und 2J wurde nicht getroffen; ^e Zuordnung kann umgekehrt sein.

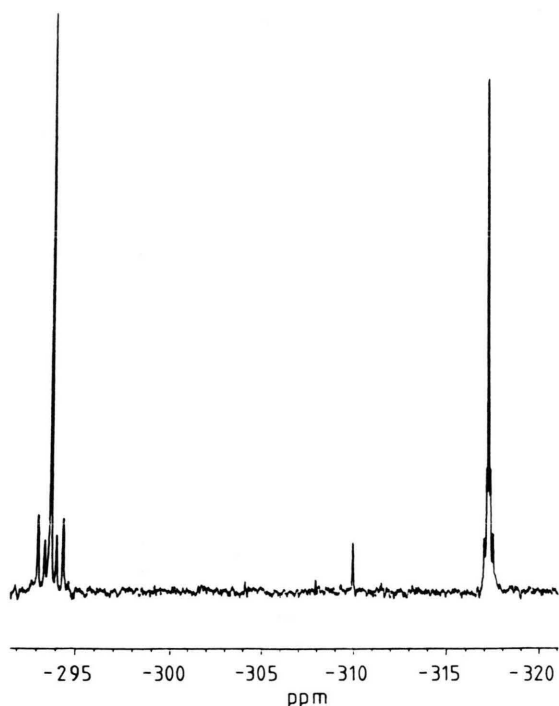


Abb. 2. 30,4 MHz ^{15}N -NMR-Spektrum von Tris(trimethylstannyl)methylhydrazin (**3**) ca. 60% in C_6D_6 bei 27–28 °C, aufgenommen unter ähnlichen Bedingungen wie bei Abb. 1 angegeben. Der ^{15}N -Kern der $\text{N}(\text{Me})\text{SnMe}_3$ -Gruppe koppelt auch mit den Protonen der N-Methyl-Gruppe [$^2J(^{15}\text{N}^1\text{H}) \sim 2 \text{ Hz}$]. Bei Annahme von $J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 1,8 \text{ Hz}$ erhält man in einem Experiment rasch ($\sim 45 \text{ min}$) beide ^{15}N -Resonanzen mit $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten. Die unterschiedliche Intensität der $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten entspricht der Wahrscheinlichkeit, mit der das ^{117}Sn - bzw. ^{119}Sn -Isotop in der betreffenden Position [$^2J(\text{Sn}^{15}\text{N})$ oder $^3J(\text{Sn}^{15}\text{N})$] angetroffen wird.

Versuche mittels verschiedener Refokussierungszeiten in der INEPT-Pulssequenz zeigen, daß in **1–3** neben $^3J(^{15}\text{N}^1\text{H})$ für die NSnMe_3 -Gruppen (ca. 1,5 Hz) auch eine Kopplung $J(^{15}\text{N}^1\text{H})$ zu den NMe-Gruppen besteht, die ca. 2 Hz beträgt. Verwendet man hierfür die entsprechenden Parameter in der INEPT-Pulssequenz, verliert in **1** und **3** jeweils die ^{15}N -Resonanz bei niedrigen Frequenzen merklich an Intensität. Diese Kopplung $J(^{15}\text{N}^1\text{H})$ kann über zwei Bindungen ($^{15}\text{N}-\text{C}-^1\text{H}$) oder über drei Bindungen ($^{15}\text{N}-\text{N}-\text{C}-^1\text{H}$) erfolgen, während eine signifikante Kopplung zu den Protonen der SnMe_3 -Gruppe nur über drei Bindungen ($^{15}\text{N}-\text{Sn}-\text{C}-^1\text{H}$) denkbar ist, zumal der Wert von ca. 1,5 Hz mit anderen Befunden für $^3J(^{15}\text{NSnC}^1\text{H})$ übereinstimmt [9–11]. Dies wird durch die INEPT- ^{15}N -NMR-Spektren für **1** be-

stätigt, welche bei Verwendung der Parameter für $^3J(^{15}\text{NSnC}^1\text{H}) = 1,5 \text{ Hz}$ eine intensive ^{15}N -Resonanz bei niedriger Frequenz aufweist, neben einem Signal geringer Intensität bei höherer Frequenz. Somit ordnen wir in **1** die ^{15}N -Resonanzen bei $\delta^{15}\text{N} = -282,9$ der NMe₂- und bei $\delta^{15}\text{N} = -304,1$ der $\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$ -Gruppe zu. Bei $J(^{15}\text{N}^1\text{H}) \sim 2 \text{ Hz}$ muß es sich demnach um eine geminale $^{15}\text{N}-\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplung handeln, deren Absolutwert merklich größer ist als in Alkylaminen ($|^2J(^{15}\text{NC}^1\text{H})| \leq 1 \text{ Hz}$) [8a, b]. Somit können auch die ^{15}N -Resonanzen in **3** zugeordnet werden, und zusammen mit der relativen Intensität der $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten in den ^{15}N -NMR-Spektren sind auch die Wege für die verschiedenen $^{119}\text{Sn}-^{15}\text{N}$ -Kopplungen in **1** und **3** eindeutig, während in **2** aufgrund der ähnlichen Größe der $|J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})|$ -Werte keine Unterscheidung erfolgt. Im Gegensatz zu **4** entspricht der größere $|J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})|$ -Wert in **1, 3** einer geminalen $^{119}\text{Sn}-\text{N}-^{15}\text{N}$ -Kopplung.

In den ^{15}N -NMR-Spektren der Reaktionslösungen aus der Umsetzung von **4** mit Phenylacetylen wurden die $^{15}\text{N}(\text{NH})$ -Resonanzen von **5** und von **6** gefunden, mit einem kleinen $|^2J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})|$ -Wert für **5** (5,0 Hz) (vgl. mit **4**) und mittleren $|^1J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})|$ -, $|^2J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})|$ -Werten (29,0, 25,3 Hz ohne Zuordnung) für **6**. Die Präsenz von **5** und **6** folgt aus den ^{117}Sn -Satelliten bzw. aus den ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Satelliten, entsprechend $^2J(\text{SnSn})$ bzw. $^3J(\text{SnSn})$.

Chemische Verschiebungen $\delta^{15}\text{N}$

$\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Hydrazinen sind mehrfach diskutiert worden [12, 13], besonders im Hinblick auf die Diederwinkel θ für die Orientierung der freien Elektronenpaare an den beiden N-Atomen [13]. Dabei werden die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Hydrazinen und die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte entsprechender Kohlenwasserstoffe (Ersatz der N–N- gegen die CH–CH-Einheit) verglichen, eine lineare Korrelation festgestellt, und Abweichungen hiervon, die besonders bei cyclischen oder bicyclischen Hydrazinen auftreten, werden mit Diederwinkeln $\theta \sim 180^\circ$ oder 0° erklärt. Solche Beziehungen sind für die Vorhersage von $\delta^{15}\text{N}$ -Werten für Hydrazine nicht sehr nützlich. Wir schlagen deshalb eine $\delta^{15}\text{N}/\delta^{15}\text{N}$ -Korrelation vor, wobei $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Hydrazine den $\delta^{15}\text{N}$ -Werten entsprechender Amine gegenübergestellt werden. In den Aminen ist ein N-Atom des jeweiligen Hydrazins durch die CH-Einheit ersetzt.

$$\delta^{15}\text{N}_{(\text{Hydrazin})} = \delta^{15}\text{N}_{(\text{Amin})} + 46,2; r = 0,99(20) \quad (1)$$

Die Beziehung (1) schließt alle zur Verfügung stehenden vergleichbaren Daten von Aminen [8a, b] und Hydrazinen [13] ein. Sogar organometallisch substituierte Hydrazine und Amine passen in dieses Konzept [vgl. $\delta^{15}\text{N}$ von $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NNMe}_2$ (**1**) (−304,2) und $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N}-i\text{Pr}$ (−347,6) [5], die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNH}_2$ (−332,0) [14] und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{Me}$ (−378,0) [15] oder die $\delta^{14}\text{N}$ -Werte von $\text{Me}_2\text{BNHNMe}_2$ (−216,0) und $\text{Me}_2\text{B}-\text{NH}-i\text{Pr}$ (−259,0) [16]]. Bemerkenswert ist, daß auch die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Triaziridinen [17], im Vergleich zu den Diaziridinen [8a, 17], und diese wiederum im Vergleich zu den Aziridinen [18] die Gl. (1) erfüllen.

Die Beziehung (1) zeigt an, daß weniger die *gauche*-, *anti*- oder *syn*-Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome für die Änderungen der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte verantwortlich sind als sterische Substituenteneffekte, die in den Aminen und Hydrazinen analog sein sollten. Mit Gl. (1) lassen sich $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Hydrazinen oder vergleichbaren Aminen relativ exakt (*ca.* ± 3 ppm) vorhersagen.

Kopplungskonstanten $^nJ(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})$ ($n = 1, 2$)

In zahlreichen Trimethylstannylaminen gilt $^1J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N}) < 0$, wie sich aus der experimentellen Ermittlung des Vorzeichens in $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{Ph})\text{N}-\text{H}$ [9], $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NPh}$ [10] und dem Vergleich mit $^1J(^{29}\text{Si}^{15}\text{N})$ in entsprechenden Trimethylsilylaminen [5a] ergibt. Ein Wechsel des Vorzeichens kann jedoch leicht erfolgen [vgl. z.B. $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{H})\text{Ph}$ (−26,3 Hz) und $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{Me})\text{Ph}$ (+2,2 Hz) [11]]. Führt man Größe und Vorzeichen von $^1J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})$ in $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{R})\text{R}^1$ auf einzeln additive oder paarweise additive Beiträge der Substituenten R und R^1 zurück, dann sind die Beiträge von Me_3Sn -Gruppen stark negativ, die von H-Atomen weniger negativ und von Phenyl- und Methyl-Gruppen zunehmend positiv. Der Beitrag von $\text{R}^1 = \text{NR}^3\text{R}^4$ zu $^1J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})$ scheint merklich von den Substituenten R^3 und R^4 abzuhängen, wie die $^1J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})$ -Werte der $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N}$ -Gruppe in **1**, **3** und **4** lehren. Somit läßt sich keine schlüssige Aussage über das Vorzeichen von $^1J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})$ in **1–4** treffen. Es bleibt festzustellen, daß keine offensichtliche Beziehung zwischen $^1J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})$ und anderen NMR-Parametern, wie $^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ oder $\delta^{119}\text{Sn}$ besteht.

Für die geminale $^{119}\text{Sn}-\text{N}-^{15}\text{N}$ -Kopplung überraschen auf den ersten Blick die großen $^2J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})$ -Werte. Jedoch zeigen andere NMR-Messungen [4],

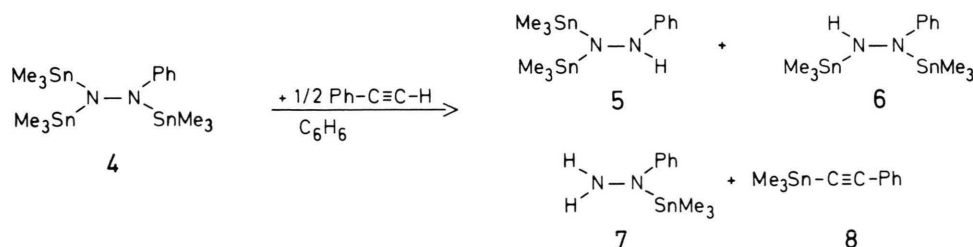
daß in den Verbindungen **1–4** alle $^2J(^{119}\text{SnX})$ -Werte ($\text{X} = ^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}$) zahlenmäßig groß sind, mit Ausnahme von $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Ph}})$ in der $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{Ph})\text{N}$ -Einheit von **4**. Auch dies hat seine Parallele mit $^2J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N}) < 2$ Hz für den ^{15}N -Kern der $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{Ph})\text{N}$ -Gruppe in **4**. Ist an geminalen $\text{X}-\text{E}-\text{Y}$ -Kopplungen ein Kern X beteiligt, der ein freies Elektronenpaar besitzt, so spielt die Orientierung dieses freien Elektronenpaares bezüglich der $\text{E}-\text{Y}$ -Bindung eine entscheidende Rolle. Die *cis*-Anordnung bedingt meist, daß $^2J(\text{XY}) \geq 0$ [die gyromagnetischen Verhältnisse $\gamma(\text{X})$ und $\gamma(\text{Y})$ sollen gleiches Vorzeichen besitzen], während bei *trans*-Position meist kleine $^2J(\text{XY})$ -Werte wechselnden Vorzeichens resultieren [19].

Für die Verbindungen **1–4** sind die Strukturen **A** und **B** energetisch günstig, da die *gauche*-Anordnung der freien Elektronenpaare vorliegt [13, 20]. Trifft dies zu, dann ist für die ^{15}N -Kerne der Me_2N - (**1**) und der $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{Me})\text{N}$ -Gruppe (**3**) die Wahrscheinlichkeit einer zum freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms *cis*-ständigen $\text{N}-\text{Sn}$ -Bindung etwa doppelt so hoch, wie für die ^{15}N -Kerne der $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{Me})\text{N}$ -Gruppen in **2** und der $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N}$ -Gruppe in **3, 4**. Dies liefert einen Ansatz zur Erklärung der unterschiedlichen Größe der $^2J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})$ -Werte [vgl. z.B. $^2J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N})$ in **1** (46,0 Hz) und in **3** (40,5 Hz bzw. 14,6 Hz)]. Das Stickstoffatom der $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{Ph})\text{N}$ -Gruppe in **4** ist vermutlich trigonal planar koordiniert, im Gegensatz zu den übrigen Stickstoffatomen in **1–4**, und läßt sich darum bezüglich seiner Kopplungskonstanten nicht in den Vergleich einbeziehen.

Umsetzung von **4** mit Phenylacetylen

Trimethylstannylhydrazine mit NH -Gruppen konnten bisher nicht isoliert werden. Es sollte jedoch möglich sein, solche Verbindungen in Lösung mittels ^{119}Sn - und ^{15}N -NMR-Spektroskopie nachzuweisen. Um dies zu überprüfen, wurde **4** mit Phenylacetylen im Unterschuß umgesetzt [Schema (1)], und von der Reaktionslösung wurden ^{119}Sn - und ^{15}N -NMR-Spektren registriert. Bei 25 °C in Benzol verläuft die Reaktion so langsam, daß auch nach 2 h mittels ^{119}Sn -NMR nur wenig **5** und noch weniger **6** neben **4** und wenig Alkynylstannan **8** ($\delta^{119}\text{Sn}$ −69,0) nachweisbar sind.

Nach 10 min bei 80 °C nimmt der Anteil von **5**, **6** und **8** merklich zu und außerdem bildet sich eine geringe Menge eines Hydrazin-Derivats, das nur noch eine SnN -Bindung enthält ($\delta^{119}\text{Sn} = 59,5$; ohne



Schema 1. (**7** könnte auch die Struktur $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{H})\text{N}-\text{N}(\text{H})\text{Ph}$ besitzen!)

$^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten) und dem vermutlich die Struktur **7** zukommt.

Weitere Trimethylstannyl- und Trimethylsilylhydrazine, insbesondere die weniger stabilen Derivate mit NH-Gruppen, sollten mittels ^{15}N -, ^{119}Sn - oder ^{29}Si -NMR-Spektroskopie bequem zu untersuchen sein. Für die NH-Derivate bieten sich inverse zweidimensionale (2D) $^1\text{H}\{^{15}\text{N}\}$ -Experimente an [21], um ^{15}N -NMR-Daten verdünnter Lösungen zu erhalten. Ein größerer Satz von δ -Werten und Kopplungskonstanten kann dann für die Diskussion der Bindungsverhältnisse benutzt werden.

Experimentelles

Alle Verbindungen **1–4** wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit behandelt. Die Synthese von **1–4** folgte der Literatur [3, 4]: Eliminierung von Diethylamin bei der Umsetzung der freien Hydrazine mit Diethylaminotrimethylstannan ($\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NEt}_2$).

Reaktion von **4** mit Phenylacetylen

Für die Spaltung der SnN-Bindungen wurden 3 g **4** (5 mmol) in 10 ml Benzol gelöst und bei R.T. unter Rühren mit 0,26 g Phenylacetylen (2,5 mmol) versetzt. Von dieser Reaktionslösung wurden Proben entnommen und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 10 min bei 80 °C haben laut ^{119}Sn -NMR ca. 40% des eingesetzten **4** reagiert und von diesem

Reaktionsgemisch (Verbindungen **4–8**) wurden ^{15}N -NMR-Spektren gemessen. Bei der destillativen Aufarbeitung des Gemisches konnten außer dem Alkynylstannan **8** (Sdp. 68–71 °C/0,1 Torr) keine weiteren definierten Produkte gewonnen werden.

NMR-Messungen

Die NMR-Spektren wurden mit Bruker-WP200- und Bruker-AC300-Geräten aufgenommen (vgl. Tab. I und Abb. 1, 2). Entsprechend den Erfahrungen mit ^{15}N -angereicherten Trimethylstannylaminen [9–11] wurde für die INEPT-Pulssequenz im Fall **1–4** eine Kopplung $^3J(^{15}\text{NSn}^1\text{H}) = 1,5 \text{ Hz}$ angenommen (maximale Signalintensität für ^{15}N -Resonanzen bei niedrigen Frequenzen in **1, 3**). Bei **1–3** läßt sich für $^2J(^{15}\text{NC}^1\text{H}) = 2 \text{ Hz}$ (Kopplung mit 3 bzw. 6 Protonen) ebenfalls die INEPT-Sequenz durchführen (maximale Signalintensität für die ^{15}N -Resonanzen bei hohen Frequenzen in **1** und **3**). Für die Aufnahme der ^{119}Sn -NMR-Spektren ergab sich bei Anwendung der INEPT-Pulssequenz ein merklicher Gewinn an Signalintensität (maximal laut Theorie: Faktor 5; gefunden: ca. Faktor 3) im Vergleich zu „inverse gated“ ^1H -entkoppelten ^{119}Sn -NMR-Spektren [22] (Unterdrückung des negativen NOE).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] Yu. I. Dergunov, V. F. Gerega und O. S. D'yachkovskaja, *Russ. Chem. Rev.* **46**, 1132 (1977).
- [2] M. Pereyre, J.-P. Quintard und A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, S. 304–312, Butterworths, London (1987).
- [3] a) N. Wiberg und M. Veith, *Chem. Ber.* **104**, 3176 (1971);
b) N. Wiberg und M. Veith, *Chem. Ber.* **104**, 3191 (1971).
- [4] T. Gasparis-Ebeling, H. Nöth und B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 17.
- [5] a) B. Wrackmeyer, S. Kersch, C. Stader und K. Horchler, *Spectrochim. Acta* **42A**, 1113 (1986);
b) B. Wrackmeyer, *Spectrochim. Acta* **40a**, 963 (1984);
c) H. Nöth und B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* **69**, 492 (1986);
d) C. Stader, B. Wrackmeyer und D. Schlosser, *Z. Naturforsch.* **43b**, 707 (1988).
- [6] a) G. A. Morris und R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 760 (1979);
b) D. P. Burum und R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **39**, 163 (1980);
c) G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **41**, 185 (1980).
- [7] K. Jones und M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **3**, 295 (1965).
- [8] a) M. Witanowski, L. Stefaniak und G. A. Webb, *Annual Rep. NMR Spectrosc.* (Herausg. G. A. Webb) **18**, 1 (1986);
b) G. J. Martin, M. L. Martin und J.-P. Gouesnard, ^{15}N NMR Spectroscopy, in *NMR – Basic Principles and Progress* (Herausg. P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld), Vol. 18, Springer Verlag, Berlin (1981);
c) B. N. Khasapov, A. V. Kalinin, A. Ya. Shteinshneider, A. A. Blyumenfel'd, S. L. Ioffe und V. A. Tartakovskii, *Izvest. Akad. Nauk., Ser. Khim.* **1984**, 1296.
- [9] J. D. Kennedy, W. McFarlane, G. S. Pyne und B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 386.
- [10] J. D. Kennedy, W. McFarlane, G. S. Pyne und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **195**, 285 (1980).
- [11] J. D. Kennedy, W. McFarlane und B. Wrackmeyer, *Inorg. Chem.* **15**, 1299 (1976).
- [12] R. L. Lichter und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4904 (1972).
- [13] S. F. Nelson und W. C. Hollinsed, *J. Org. Chem.* **45**, 3609 (1980).
- [14] B. Wrackmeyer, unveröffentlichte Messungen.
- [15] H. Nöth, W. Tinhof und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **107**, 518 (1974).
- [16] W. Beck, W. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **105**, 2883 (1972).
- [17] H. Hilpert und R. Hollenstein, *Helv. Chim. Acta* **69**, 136 (1986).
- [18] K. Crimaldi und R. L. Lichter, *J. Org. Chem.* **45**, 1277 (1980).
- [19] C. J. Jameson, in *Multinuclear NMR* (Herausg. J. Mason), S. 89–131, Plenum Press, London (1987).
- [20] a) Y. Shvo, in *The Chemistry of Hydrazo-, Azo- and Azoxy Groups* (Herausg. S. Patai), S. 1017, Wiley, London (1975);
b) M. Klessinger und P. Rademacher, *Angew. Chem.* **91**, 885 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 826 (1979).
- [21] a) A. Bax, R. H. Griffey und B. L. Hawkins, *J. Magn. Reson.* **55**, 301 (1983);
b) R. Benn und A. Rufinska, *Magn. Reson. Chem.* **26**, 895 (1988);
c) B. Wrackmeyer, K. Schamel, K. Guldner und M. Herberhold, *Z. Naturforsch.* **42b**, 703 (1987).
- [22] B. Wrackmeyer, *Annual Rep. NMR Spectrosc.* (Herausg. G. A. Webb) **16**, 73 (1985).