

Konrad Seppelt¹⁾ und Wolfgang Sundermeyer

Über Darstellung und Eigenschaften des Tetrakis-trimethylsilyl-hydrazins und anderer silylsubstituierter Hydrazine

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

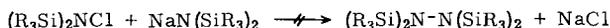
(Eingegangen am 18. September 1968)

Darstellung und Eigenschaften von *N*-Lithium-tris-trimethylsilyl-hydrazid, Tetrakis-trimethylsilyl-hydrazin, *N*-Trimethylsilyl-*N'*-methyl-*N'*-phenyl-hydrazin und *N,N*-Bis-trimethylsilyl-*N'*-methyl-*N'*-phenyl-hydrazin werden beschrieben.

Die Substanzgruppe der Organosilylhydrazine wurde besonders eingehend von *Wannagat* und Mitarbb. untersucht^{2,3,4)}. Im letzten Jahrzehnt hat es nicht an Versuchen gefehlt, besonders das Tetrakis-trimethylsilyl-hydrazin, $(R_3Si)_2N-N(SiR_3)_2$ ($R = CH_3$)^{*} (**1**) zu synthetisieren.

Die Darstellung des Tetrasilylhydrazins, $(SiH_3)_4N_2$, durch *Aylett*⁵⁾ und die spätere Strukturbestimmung⁶⁾ ließen die Annahme zu, daß auch **1** darstellbar sein sollte. Nach vergeblichen Syntheseversuchen aus Hydrazin und Chlor-trimethyl-silan und auf Grund von Überlegungen an Stuart-Briegleb-Kalotten kamen *Wannagat* und *Liehr*²⁾ zu dem Schluß, daß sterische Faktoren für die Nichtexistenz von **1** verantwortlich zu machen seien (vgl. auch l. c.⁴⁾, S. 245). Von den höhersilylierten Hydrazinen konnte lediglich das Tris-trimethylsilyl-hydrazin von *Wannagat* und *Niederprüm*⁷⁾ dargestellt werden. — Auch später⁸⁾ gelang es nicht, durch Umsetzung von *N,N'*-Dilithium-*N,N'*-bis-trimethylsilyl-hydrazid mit Chlor-trimethyl-silan **1** darzustellen.

Neue Impulse versprach eine von *N. Wiberg* und *Raschig*^{9,10)} aufgefundene Substanzgruppe: die Bis-trimethylsilyl-halogenamine, $(R_3Si)_2NX$ ($X = Cl, Br, J$). Doch sowohl die Reaktion des Bis-trimethylsilyl-chloramins mit *N*-Natrium-hexamethyldisilazan⁹⁾ als auch die ent-



1

*) Alle im folgenden mit R bezeichneten Reste stellen Methylgruppen dar, falls nicht anders angegeben.

1) Aus der Diplomarb. *K. Seppelt*, Univ. Heidelberg 1968.

2) *U. Wannagat* und *W. Liehr*, *Angew. Chem.* **69**, 516, 783 (1957).

3) *U. Wannagat* und *W. Liehr*, *Z. anorg. allg. Chem.* **297**, 130 (1958), und alle folgenden Arbeiten.

4) *U. Wannagat*, *The Chemistry of Silicon-Nitrogen Compounds in Emelius-Sharp*, *Inorg. Radiochemistry*, Vol. 6, S. 225, Academic Press, New York und London 1964.

5) *B. J. Aylett*, *J. inorg. nuclear Chem.* **2**, 325 (1956).

6) *B. J. Aylett*, *R. J. Hall*, *D. C. Mc Kean*, *R. Taylor* und *L. A. Woodward*, *Spectrochim. Acta* **16**, 747 (1960).

7) *U. Wannagat* und *H. Niederprüm*, *Z. anorg. allg. Chem.* **310**, 40 (1961).

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

9) *N. Wiberg* und *F. Raschig*, *Angew. Chem.* **76**, 614 (1964).

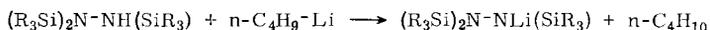
10) *N. Wiberg* und *F. Raschig*, *J. organomet. Chem.* **10**, 15 (1967).

sprechende Reaktion mit dem Bis-trimethylsilyl-bromamin¹¹⁾ bzw. -jodamin mißlingen (Versuchsteil). Dies ist wohl vor allem auf den deutlich positiven Charakter der Halogene in diesem Verbindungstyp zurückzuführen^{11,12)}. Auch *Bailey* und *West*¹¹⁾ nehmen an, daß das gesuchte Tetrakis-trimethylsilyl-hydrazin (**1**) sterisch ungünstig gebaut sein muß, so daß es sofort homolytisch in $(R_3Si)_2N\cdot$ -Radikale zerfallen sollte, die dann Protonen vom Lösungsmittel aufnehmen. Hexamethyldisilazan wurde gefunden.

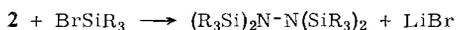
Nun glückte unabhängig voneinander die Synthese des Tetrakis-trimethylsilyl-hydrazins (**1**) auf verschiedene Weise^{13,14)}: Nach *l. c.*¹³⁾ zersetzt sich Bis-trimethylsilyl-diimin, $R_3Si-N=N-SiR_3$, oberhalb -35° unter Stickstoffabspaltung zu **1**; auch Chlor-trimethyl-silan reagiert mit Lithium-tris-trimethylsilyl-hydrazid zu **1**.

n-Butyllithium ist besser als Phenyllithium geeignet, Tris-trimethylsilyl-hydrazin zum Lithium-tris-trimethylsilyl-hydrazid (**2**) zu metallieren¹⁾: Wir konnten **2** in Inertgasatmosphäre als farblose kristalline Substanz isolieren, welche an der Luft selbstentzündlich und in Petroläther und Benzol löslich ist.

Die Umsetzung von **2** mit Chlor-trimethyl-silan ergab hauptsächlich Tris-trimethylsilyl-hydrazin und nur geringe Mengen an **1**. Dagegen konnte es mit 30proz. Ausbeute aus **2** und Brom-trimethyl-silan erhalten werden.



2



1

Das farblose, leicht sublimierbare **1** ist chemisch und thermisch sehr stabil (Schmp. 282.5°). Unsere Deutung der Struktur bestätigt nicht die angenommene sterische Hinderung¹³⁾. Wie aus den Kalotten-Modellen von **1**³⁾ ersichtlich ist, wurde für die Bindungsrichtungen am Stickstoff die pyramidale Struktur angenommen. Hiernach ist in der Tat nur eine dreifache Silylierung des Hydrazins möglich. Nun weiß man¹⁴⁾ jedoch vom Trisilylamin, $(H_3Si)_3N$, daß Bindungen zwischen Stickstoff und Silicium einen starken Doppelbindungsanteil aufweisen, was zur „Einebnung“ der Bindungswinkel am Stickstoff führt. Für das Trisilylamin wurde eine planare Struktur gefunden.

Wir verwendeten daher zum Aufbau eines Kalotten-Modells¹⁵⁾ für **1** zwei planare (Peptid-)Stickstoffatome. Hierbei läßt sich das Molekül zwanglos realisieren. Sowohl nach dem Modell als auch nach dem Singulett im NMR-Spektrum sind die Methyl- und Trimethylsilyl-Gruppen frei drehbar. Freie Drehbarkeit besteht lediglich nicht an der N–N-Bindung. Die Bindungsebenen der planaren Stickstoffatome stehen senkrecht aufeinander, entsprechend der Symmetrieklasse D_{2d} . Diese wurde auch für

11) *R. E. Bailey* und *R. West*, *J. organomet. Chem.* **4**, 430 (1965).

12) *N. Wiberg*, *F. Raschig* und *K. H. Schmid*, *J. organomet. Chem.* **10**, 29 (1967).

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

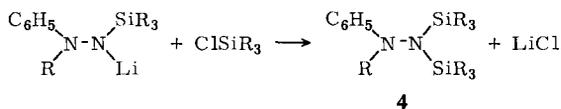
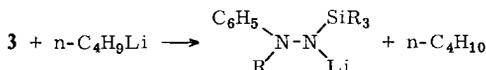
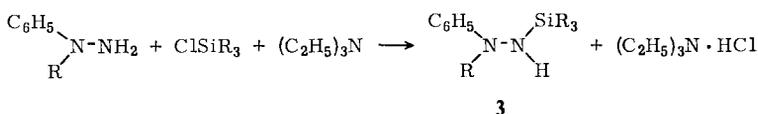
14) *E. A. V. Ehsworth*, *J. R. Hall*, *M. J. Mackillop*, *D. C. Mc Kean*, *N. Sheppard* und *L. A. Woodward*, *Spectrochim. Acta* **13**, 202 (1958).

15) Es wurden sowohl Stuart-Briegleb-, als auch G + G-Kalotten verwendet.

das Tetrasilylhydrazin wahrscheinlich gemacht⁶⁾, ist aber im Gegensatz hierzu für 1 offenbar die einzig mögliche Anordnung. Das Gesamtmolekül zeigt nach außen nahezu Kugelgestalt, was sowohl seine leichte Sublimierbarkeit als auch — analog zum Campher — seinen hohen Schmelzpunkt erklärt. Die Substanz hat sogar einen ausgeprägten Campher-Geruch. Im Massenspektrum wird kein Signal für die halbe Molmasse beobachtet; offenbar tritt also eine Radikalbildung unter Bruch der N—N-Bindung, wie man sie vom Tetraphenylhydrazin kennt, nicht auf.

Weitere bisher unbekannte silylsubstituierte Hydrazine konnten aus *N*-Methyl-*N*-phenyl-hydrazin erhalten werden. Dieses reagiert mit Chlor-trimethyl-silan in Gegenwart von Triäthylamin zum *N*-Trimethylsilyl-*N'*-methyl-*N'*-phenyl-hydrazin (3). Die farblose Flüssigkeit 3 färbt sich beim Stehenlassen an der Luft bläulich, was auf die eventuelle Bildung von *N*-Trimethylsilyl-*N'*-methyl-*N'*-phenyl-hydrazyl durch Oxydation zurückzuführen ist.

3 reagiert mit *n*-Butyllithium zum Lithium-*N*-trimethylsilyl-*N'*-methyl-*N'*-phenyl-hydrazid, das in Lösung sofort weiter mit Chlor-trimethyl-silan zum *N,N*-Bis-trimethylsilyl-*N'*-methyl-*N'*-phenyl-hydrazin (4) umgesetzt wurde.



4 ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 15–17° erstarrt. Die Struktur wurde durch NMR-Messung gesichert.

Den Herren Prof. Dr. H. Siebert und Dr. A. Mannscheck danken wir herzlich für Diskussionen, Herrn Dr. H. Seidl (Badische Anilin- & Soda-Fabrik) für die Aufnahme des Massenspektrums, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie, der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik und den Farbenfabriken Bayer für Unterstützung mit Sachmitteln.

Beschreibung der Versuche

*Hexamethyldisilazan*¹⁶⁾ wurde durch Einleiten von NH_3 in eine äther. Lösung von *Chlor-trimethyl-silan* erhalten. Ausb. 70%. Sdp. 125–126°.

*Lithium-bis-trimethylsilyl-amid*¹⁷⁾: In eine *n-Butyllithium*-Lösung, bereitet aus 17 g (2.45 g-Atom) frisch geschnittenem *Li*-Band und 137 g (1 Mol) *n-Butylbromid* in 250 ccm Petroläther, läßt man 161 g (1 Mol) *Hexamethyldisilazan* tropfen. Man filtriert durch Glaswolle, um *Li*-Reste zurückzuhalten, saugt das Lösungsmittel ab und destilliert das *Lithium-bis-trimethylsilyl-amid* bei 110°/1 Torr durch einen Luftkühler in eine gekühlte Vorlage. Schmp. 69–71°. Ausb. 126 g (76%).

N-Jod-hexamethyldisilazan (vgl. auch l. c.¹¹⁾): In die Lösung von 45 g (0.27 Mol) *Lithium-bis-trimethylsilyl-amid* in 250 ccm Benzol werden bei –10° langsam unter Rühren 70 g (0.28 Mol) *Jod* in 500 ccm Benzol getropft. Nach 2 stdg. Weiterrühren läßt man auf Raumtemp. erwärmen, filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß vom Lithiumjodid und destilliert. Sdp.₁₁ 74–79°, Ausb. 20 g (26%).

Umsetzung von N-Jod-hexamethyldisilazan mit Lithium-bis-trimethylsilyl-amid: 0.15 Mol beider Verbindungen (20 bzw. 11 g) werden in Petroläther gelöst und bei 0° zusammengegeben. Nach 6 stdg. Rühren wird auf Raumtemp. erwärmt, vom ausgefallenen *LiJ* abfiltriert und destilliert. Erhalten wurden 9 g *Hexamethyldisilazan* und ca. 1 g *Bis-trimethylsilyl-carbodiimid* (Sdp.₁₂ 61.5–64°), welche durch ihre IR-Spektren nachgewiesen wurden.

Wasserfreies Hydrazin wurde nach *Bock*¹⁸⁾ erhalten.

*Bis-trimethylsilyl-hydrazin*³⁾ und *Tris-trimethylsilyl-hydrazin*: Zu 120 g *Pyridin* (1.5 Mol) und 160 g *Chlor-trimethyl-silan* (1.5 Mol) in 600 ccm Äther werden langsam und unter Rühren 25 g wasserfreies *Hydrazin* (0.75 Mol) getropft. 2 Tage wird unter Rühren und Rückfluß erhitzt, dann wird vom ausgefallenen Pyridinium- und Hydraziniumchlorid abfiltriert und die verbleibende Lösung destilliert. Ausb. 46 g *Bis-trimethylsilyl-hydrazin* (33%, Sdp.₁₂ 46°, n_D^{20} 1.4248) und 9 g *Tris-trimethylsilyl-hydrazin* (5%). Dieses Ergebnis weicht von dem von *Wannagat* und *Liehr*³⁾ ab, die eine über zwei Trimethylsilylgruppen hinausgehende Substitution des Hydrazins mit Chlor-trimethyl-silan in Gegenwart von Pyridin oder Triäthylamin ausschlossen.

Größere Mengen an *Tris-trimethylsilyl-hydrazin* wurden analog l. c.⁷⁾ erhalten: Zu 0.25 Mol *n-Butyllithium* in Petroläther werden langsam 44 g *Bis-trimethylsilyl-hydrazin* (0.25 Mol) getropft. Unter Rühren und Erhitzen zum Rückfluß werden 27 g (0.25 Mol) *Chlor-trimethyl-silan* zugegeben. Nach weiterem Erhitzen (2 Std.) läßt man abkühlen, filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß vom Lithiumchlorid ab und destilliert das Filtrat: 41 g (66%) *Tris-trimethylsilyl-hydrazin*.

Lithium-tris-trimethylsilyl-hydrazid (**2**): Zu 0.2 Mol *n-Butyllithium* in Petroläther werden 50 g (0.2 Mol) *Tris-trimethylsilyl-hydrazin* getropft. Die Lösung erwärmt sich kaum und gegen Ende der Reaktion fällt bereits **2** aus, feine farblose Nadeln mit Schmp. $167 \pm 1^\circ$. Sie können unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert werden, ein großer Teil bleibt jedoch im Petroläther gelöst zurück. Aus Petroläther kristallisieren bis zu 1 cm lange rechteckige Säulen. Die Substanz ist an der Luft selbstentzündlich und kann nur unter Stickstoff bewegt werden. Sie ist extrem hydrolyseempfindlich.

¹⁶⁾ R. O. Sauer, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1707 (1944).

¹⁷⁾ U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).

¹⁸⁾ H. Bock, Z. anorg. allg. Chem. **293**, 264 (1958).

Brom-trimethyl-silan: Analog der Spaltung von Hexamethyldisilazan mit Chlorwasserstoff¹⁹⁾ gelingt die Umsetzung mit Bromwasserstoff: 130 g (0.8 Mol) *Hexamethyldisilazan* werden in 1 l Petroläther gelöst, 196 g (2.4 Mol) *Bromwasserstoff* werden langsam unter Rühren in die Lösung eingeleitet, anschließend wird vom Ammoniumbromid abfiltriert und dieses mehrfach mit Petroläther gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden destilliert: 168 g *Brom-trimethyl-silan* (70%), Sdp. 76–78°.

Tetrakis-trimethylsilyl-hydrazin (1)

a) Zu 112 g (0.22 Mol) *Lithium-tris-trimethylsilyl-hydrazid* (2) werden 84 g (0.42 Mol) *Brom-trimethyl-silan* gegeben und 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom Lithiumbromid abfiltriert (38 g, ber. 38.3 g). Nach längerem Stehenlassen kristallisiert **1** aus und wird abfiltriert. Eine zweite Fraktion wird gewonnen, indem vom Filtrat das in großer Menge mitestandene Tris-trimethylsilyl-hydrazin über eine 50-cm-Vigreux-Kolonnen bei 70–75°/5 Torr abdestilliert wird, bis der Sumpf kristallisiert. Die vereinigten Kristallmengen werden aus Aceton umkristallisiert und anschließend zweimal bei 100°/0.1 Torr sublimiert. 42 g nadelförmige, wachsartige Kristalle (30%), die campherartig riechen.

b) Wird der Versuch mit *Chlor-trimethyl-silan* durchgeführt, so liegt die Ausb. an **1** unter 10%. Hier zeigt sich die größere Reaktivität der Silicium-Brom-Bindung.

1 schmilzt bei 282.5° im geschlossenen Röhrchen (Schmp. von Hexamethylenetetramin 280° = Literaturwert). Mol.-Gew. 322 (kryoskop. in Benzol, ber. 320.7). **1** löst sich sehr gut in Petroläther, Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, mäßig in Aceton und ist unlöslich in Wasser. Es ist chemisch und thermisch stabil. Wegen seiner ausgeprägten Neigung zur Sublimation wurde die Dampfdruckkurve aufgenommen:

Temp.	100°	120°	140°	160°	180°	200°
Torr	4	7.5	14	26	46	79

(aus einer größeren Zahl von Meßwerten).

Der Dampfdruck gehorcht der Gleichung:

$$\log p [\text{Torr}] = -\frac{2440}{T} + 7.065$$

IR (KBr): 2945 s, 2895 m, 1430 mb, 1395 m, 1250 ss, 925 ss, 842 ss, 816 s, 771 s, 752 m, 673 s, 618 m, 580 m, 382/cm s.

Raman (in CCl₄): 2995 m, 2880 s, 1405 m, 1245 schw, 1035 schw, 986 schw, 846 schw, 743 schw, 679 s, 642 ss, 402 s, 238.5 s Sch, 204/cm s.

NMR (in CCl₄): $\sigma \tau = 9.82$.

Massenspektrum: Größter Peak R₃Si⁺ 73 ME (100%), M⁺ 320 (17.5%), (M + 1)⁺ 321 (8.7%), (M + 2)⁺ 322 (4.1%), daneben hauptsächlich Bruchstücke, die durch Abspaltung einer oder mehrerer Methyl- oder Trimethylsilylgruppen zustande kommen: R₁₁Si₄N₂⁺ 305 (6%), R₉Si₄N₂⁺ 275 (1.4%), R₆Si₄N₂⁺ 230 (13%); R₉Si₃N₂⁺ 247 (1%), R₈Si₃N₂⁺ 232 (3%), R₇Si₃N₂⁺ 217 (28%), R₆Si₃N₂⁺ 202 (2%), R₅Si₃N₂⁺ 187 (1.5%); R₄Si₂N₂⁺ 144 (1%), R₃Si₂N₂⁺ 129 (23%), R₂Si₂N₂⁺ 114 (1%); R₂SiN₂⁺ 86 (3.3%). Bruchstücke, die durch N–N-Spaltung entstanden sein können, sind weniger zahlreich: R₅Si₂N⁺ 145 (1.3%), R₄Si₂N⁺ 130 (6%), R₃Si₂N⁺ 115 (3%), R₂Si₂N⁺ 100 (7%). Daß das Ion R₆Si₂N⁺ nicht gefunden wurde, läßt darauf schließen, daß **1** wenig Neigung zeigt, in Radikale R₆Si₂N• zu zerfallen.

C₁₂H₃₆Si₄N₂ (320.7) Ber. C 45.00 H 11.25 N 8.75 Gef. C 45.87 H 11.26 N 8.81

¹⁹⁾ R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Amer. chem. Soc. **68**, 241 (1946).

N-Trimethylsilyl-*N'*-methyl-*N'*-phenyl-hydrazin (**3**): 122 g (1.0 Mol) *N*-Methyl-*N*-phenyl-hydrazin werden unter starkem Rühren und Kochen in eine äther. Lösung von 108 g (1 Mol) Chlor-trimethyl-silan und 101 g (1 Mol) Triäthylamin in 400 ccm Äther getropft. Anschließend läßt man 24 Stdn. unter Rühren und Rückfluß kochen. Dann wird vom Triäthylammoniumchlorid abfiltriert und die verbleibende Lösung destillativ schlecht trennen läßt, kann man das Gemisch erneut mit einer kleinen Menge Chlor-trimethyl-silan ohne Äther- und Triäthylaminzugabe reagieren lassen und erneut filtrieren und destillieren. Ausb. 166 g (85%), Schmp. 5–7°.

IR (Film): NH 3309; arom. CH 3095, 3063, 3035, 3023; CH₃ 2957_s, 2898, 2869, 2793/cm.

C₁₀H₁₈SiN₂ (194.3) Ber. C 61.80 H 9.33 N 14.41 Gef. C 61.28 H 9.24 N 14.92

N,N-Bis-trimethylsilyl-*N'*-methyl-*N'*-phenyl-hydrazin (**4**): 50 g **3** (0.27 Mol) werden in eine Petrolätherlösung eingetroppt, die 0.3 Mol *n*-Butyllithium enthält. Die rote Lösung wird langsam mit 35 g Chlor-trimethyl-silan (0.32 Mol) versetzt, unter Rühren erhitzt man 6 Stdn. unter Rückfluß. Es wird filtriert und destilliert. Die Reinheit des Produktes kann auch hier durch erneute Behandlung mit *n*-Butyllithium und Chlor-trimethyl-silan verbessert werden. Sdp._{0.2} 72°, Schmp. 15–17°. Ausb. 41 g (57%).

IR (Film): arom. CH 3093, 3061, 3023; CH₃ 2953, 2895, 2860, 2804/cm.

NMR (in CCl₄): arom. H $\tau = 2.8\text{--}3.5$ [5], CH₃ 7.82 [3], (CH₃)₃Si 9.88 [18].

C₁₃H₂₆Si₂N₂ (266.4) Ber. C 58.55 H 9.85 N 10.52 Gef. C 58.56 H 9.57 N 10.59

4 kann auch aus *N*-Methyl-*N*-phenyl-hydrazin direkt erhalten werden, indem man dieses mit 2 Mol *n*-Butyllithium pro Mol und anschließend mit 2 Mol Chlor-trimethyl-silan in Petroläther reagieren läßt. Die Aufarbeitung ist dieselbe wie oben. Auf diesem Wege hergestelltes **4** ist jedoch trotz mehrfacher Destillation nicht rein zu erhalten.

[439/68]