

Konrad Seppelt¹⁾ und Wolfgang Sundermeyer

Notiz über Metall-[tris(trimethylsilyl)-hydrazide]

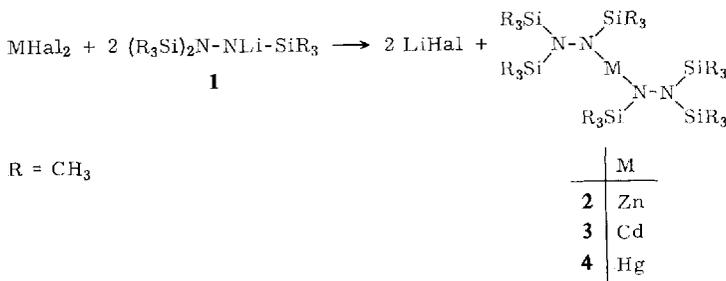
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 27. Juli 1970)

Während die Chemie des Lithium-(und Natrium)-[bis(trimethylsilyl)-amids] schon vielfältig bearbeitet wurde²⁾, sind Reaktionen des Lithium-[tris(trimethylsilyl)-hydrazids], $(R_3Si)_2N-NLi-SiR_3$ (**1**), bisher nur wenig untersucht worden^{3,4)}.

Die Beständigkeit von **1**, die im krassen Gegensatz zur Empfindlichkeit unsubstituierter Metallhydrazide steht⁵⁾, ließ erwarten, daß auch noch andere beständige Metallhydrazide hergestellt werden können. So wurde die Synthese der trimethylsilyl-substituierten Metallhydrazide der zweiten Nebengruppe des Periodensystems ins Auge gefaßt, da diese im Gegensatz zu anderen Metallen auch stabile Bis-[bis(trimethylsilyl)-amido]-Verbindungen bilden⁶⁾.

1 reagiert mit Zinkchlorid, Cadmiumchlorid, -bromid, -jodid, Quecksilberchlorid und -bromid exotherm unter Abscheidung von Lithiumhalogenid.



Für jedes der drei Hydrazide ist ein anderes Lösungsmittel geeignet, insbesondere erfordert die Herstellung von **3** die Einhaltung genauer Versuchsbedingungen (siehe Versuchsteil).

2, **3** und **4** sind wie **1** farblose kristalline Festkörper, in Petroläther, Benzol, Äther und Tetrahydrofuran leicht löslich, während **1** sich besonders in Petroläther nur mäßig löst. **1** bildet mit Äther oder Tetrahydrofuran offenbar leichtlösliche Komplexe, wie seiner großen Lösungswärme zu entnehmen ist, was bei **2**, **3** und **4** nicht beobachtet wurde. **1** liegt in Benzol dimer vor, während **2**, **3** und **4** monomer gelöst sind, wie kryoskopischen Messungen zu entnehmen ist. Das Verhalten der vorliegenden Hydrazide in Lösung ähnelt also dem der entsprechenden Amide^{2,6)}.

1–**4** sind im festen Zustand und in Lösung hydrolyseempfindlich, erkennbar an der Ausscheidung der Metallhydroxide und dem Auftreten von Tris(trimethylsilyl)-hydrazin. Bei **4** fällt neben gelbem Quecksilberoxid auch elementares Quecksilber aus, da freiwerdendes

¹⁾ Aus der Dissertation K. Seppelt, Univ. Heidelberg 1970.

²⁾ U. Wannagat, *Advances inorg. Chem. Radiochem.* **6**, 225 (1964).

³⁾ K. Seppelt und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **102**, 1247 (1969).

⁴⁾ N. Wiberg, W. Ch. Joo und W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.* **80**, 661 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 640 (1968).

⁵⁾ H. Bock, *Z. Naturforsch.* **17b**, 429 (1962).

⁶⁾ H. Bürger, W. Savodny und U. Wannagat, *J. organomet. Chem.* **3**, 113 (1965).

Hydrazin auf Quecksilberoxid reduzierend wirkt. Diesem Vorgang ist bei der komplexometrischen Bestimmung des Quecksilbers Rechnung zu tragen, da die Substanzen zunächst hydrolytisch gelöst werden. Die Hydrolyseempfindlichkeit von **1** kann sich bis zur Selbstentzündung steigern, was bei **2–4** nicht beobachtet wurde.

Der Unterschied von **2, 3** und **4** gegenüber **1** äußert sich auch in übersichtlicheren Infrarotspektren, in denen neben den bekannten Absorptionen der R_3Si-N -Gruppierung die antisymmetrische Stickstoff-Metall-Stickstoff-Valenzschwingung zwanglos zugeordnet werden kann, da sie als einzige Absorption einen starken Gang zu kleineren Wellenzahlen aufweist: $\nu_{as}N-Zn-N$ 465, $\nu_{as}N-Cd-N$ 400, $\nu_{as}N-Hg-N$ 379/cm.

Bemerkenswert ist weiterhin der Gang der Stickstoff-Stickstoff-Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen in der Reihenfolge: **3** 1051, **2** 1050, **4** 1037, **1** 1008/cm.

Die Cadmiumverbindung **3** fällt hinsichtlich ihrer Unbeständigkeit aus dem Rahmen. Sie ist nicht sublimierbar (i. Hochvak.), sondern zersetzt sich bereits ab 120° unter Abscheidung elementaren Cadmiums, was bei der Zinkverbindung **2** erst bei 220° eintritt.

Herrn Dr. A. Mannschreck danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn Dr. R. Geist für die Aufnahme des Massenspektrums sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik und den Farbenfabriken Bayer für Unterstützung mit Sachmitteln.

Beschreibung der Versuche

Wasserfreies Hydrazin wurde nach Bock⁷⁾ erhalten.

Diäthyl-trimethylsilyl-amin⁸⁾ wurde durch Umsetzung von Diäthylamin mit Chlor-trimethyl-silan in Petroläther dargestellt und durch Destillation gereinigt; Sdp. 128° .

Tris(trimethylsilyl)-hydrazin⁹⁾: In einem Kolben mit Magnetrührer, Innenthermometer, Heizung und aufgesetztem Destillationssteil werden 218 g (1.5 Mol) Diäthyl-trimethylsilyl-amin, 16 g (0.5 Mol) wasserfreies Hydrazin und eine Spatelspitze Hydraziniumsulfat als Katalysator langsam unter Rühren erhitzt, bis am Kolonnenkopf Rückfluß einsetzt. Langsam werden 108 g (1.5 Mol) Diäthylamin abdestilliert. Nach dem Erkalten wird aus dem Sumpf mit wenig Wasser das aus dem Katalysator entstandene Bis(trimethylsilyl)-sulfat hydrolytisch extrahiert. Die Destillation ergibt neben wenig Bis(trimethylsilyl)-hydrazin, Sdp.₁₂ 46° , 59 g (48%) Tris(trimethylsilyl)-hydrazin, Sdp.₁₂ 86° .

Lithium-[tris(trimethylsilyl)-hydrazid]³⁾ (**1**): Zu 0.2 Mol *n*-Butyllithium¹⁰⁾ in Petroläther ($30-40^\circ$) werden langsam 49.8 g (0.2 Mol) Tris(trimethylsilyl)-hydrazin getropft. Die Reaktion ist schwach exotherm, und gegen Ende der Zugabe fällt bereits farbloses, feinkristallines Produkt aus. Durch Zugabe von Petroläther und langsames Abkühlen erhält man **1** in großen, farblosen Kristallen, die i. Hochvak. sublimiert werden können ($190^\circ/10^{-3}$ Torr), Schmp. 180.5° , Ausb. 48 g (94%).

IR (Nujol): 2975 s, 2881 m, 1441 m, 1396 schw, 1248 ss, 1008 m, 942 ss, 840 ss, 818 s Sch, 749 s, 722 m, 673 m, 618 m, 550 m, 410/cm m.

NMR (Benzol): τ 9.86 [18], 9.87 [9].

$LiC_9H_{27}N_2Si_3$ (254.5) Ber. C 42.5 H 10.6

Gef. C 41.3 H 9.6 Mol.-Gew. 481 (kryoskop. in Benzol)

Zink-bis-[tris(trimethylsilyl)-hydrazid] (**2**): 26 g (0.1 Mol) **1** werden zusammen mit 6.8 g (0.05 Mol) scharf getrocknetem Zinkchlorid in einen Reaktionskolben mit Rückflußkühler

⁷⁾ H. Bock, Z. anorg. allg. Chem. **293**, 264 (1958).

⁸⁾ K. Rühlmann, J. prakt. Chem. **9**, 315 (1959).

⁹⁾ K. Witge, P. Reich und H. Kriegsmann, J. organomet. Chem. **15**, 37 (1968).

¹⁰⁾ K. Ziegler und F. Colonius, Liebigs Ann. Chem. **419**, 135 (1930).

gegeben und 50 ccm Äther zugetropft. Es setzt sofort eine exotherme Reaktion ein. Nach deren Abklingen erhitzt man einige Std. unter Rückfluß und verdünnt mit 300 ccm Petroläther, wobei Phasentrennung auftritt. Die Petroläther-Phase wird eingengt und auf -78° abgekühlt. Hierbei scheidet sich **2** in großen Kristallen aus. Nach Sublimation i. Hochvak. bei $170^\circ/10^{-3}$ Torr Ausb. 21 g (75%), Schmp. 168° .

IR (Nujol): 2947 s, 2900 m, 1400 m, 1248 ss, 1050 m, 960 s, 889 s, 849 ss, 819 s Sch, 750 m, 677 m, 618 schw, 465 m ($\nu_{\text{as}}\text{N}-\text{Zn}-\text{N}$), 365/cm schw.

NMR (Benzol): τ 9.73 [36], 9.76 [18].

$\text{ZnC}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Si}_6$ (559.3) Ber. C 38.6 H 9.7 Zn 11.8

Gef. C 35.1 H 8.5 Zn 12.3 Mol.-Gew. 499 (kryoskop. in Benzol)

Cadmium-bis-[tris(trimethylsilyl)-hydrazid] (**3**): 26 g (0.1 Mol) **1** werden mit 18.5 g (0.05 Mol) *Cadmiumjodid* (oder 13.6 g *Cadmiumbromid* oder 8.7 g *Cadmiumchlorid*) wie bei **2**, jedoch in Tetrahydrofuran umgesetzt. Dann wird mit mindestens 1000 ccm Petroläther verdünnt, wobei das Lithiumhalogenid als THF-Komplex ausfällt. Einengen und Abkühlen auf -78° ergibt 5.0 g **3** (17%). Die weitere Reinigung kann, da sich **3** bei seinem Schmp. 120° zersetzt, nicht durch Sublimation, sondern nur durch wiederholte Umkristallisation aus Petroläther erzielt werden.

IR (Nujol): 2950 s, 2886 m, 1400 m, 1249 ss, 1051 m, 960 s, 888 s, 840 ss, 815 s Sch, 743 m, 677 m, 616 schw, 400 s ($\nu_{\text{as}}\text{N}-\text{Cd}-\text{N}$), 355/cm schw.

NMR (Benzol): τ 9.73 [36], 9.76 [18].

$\text{CdC}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Si}_6$ (606.4) Ber. C 34.8 H 8.5 Cd 17.4

Gef. C 32.9 H 8.0 Cd 17.0 Mol.-Gew. 530 (kryoskop. in Benzol)

Quecksilber-bis-[tris(trimethylsilyl)-hydrazid] (**4**): Zu 26 g (0.1 Mol) **1** in 70 ccm trockenem Benzol werden unter Rühren 36 g (0.05 Mol) *Quecksilberbromid* (oder 27 g *Quecksilberchlorid*) in 50 ccm Tetrahydrofuran getropft. Unter starker Selbsterwärmung und Schwarzfärbung erfolgt Trennung in zwei Phasen. Die spezifisch schwerere enthält das Lithiumhalogenid, addiert an THF, die leichtere die Quecksilberverbindung **4**, gelöst in Benzol. Abziehen des Lösungsmittels führt zu einem farblosen Kristallbrei, der durch Sublimation bei $170^\circ/10^{-3}$ Torr gereinigt werden kann. Man erhält 22 g (65%) farblose, schwere Kristalle, Schmp. 169° .

IR (Nujol): 2969 s, 2882 m, 1396 m, 1247 ss, 1037 s, 955 s, 860 ss, 838 ss, 818 s Sch, 736 m, 675 m, 652 m, 618 m, 568 m, 379/cm s ($\nu_{\text{as}}\text{N}-\text{Hg}-\text{N}$).

NMR (Benzol): τ 9.72 [36], 9.74 [18].

$\text{HgC}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Si}_6$ (694.7) Ber. C 31.1 H 7.7 Hg 28.8

Gef. C 29.9 H 7.1 Hg 28.5 Mol.-Gew. 611 (kryoskop. in Benzol)

Massenspektrum (75 eV): Wegen der Mannigfaltigkeit der Isotopen des Quecksilbers und Siliciums seien nur die stärksten Peaks angegeben, die zugleich die wesentlichen Bruchstücke des Moleküls anzeigen: $(\text{R}_9\text{Si}_3\text{N}_2)_2\text{Hg}$ m/e 691–700, $(\text{R}_9\text{Si}_3\text{N}_2)_2\text{Hg}-\text{R}_3\text{Si}-\text{R}$ 606–614, $(\text{R}_9\text{Si}_3\text{N}_2)_2\text{Hg}-\text{R}_3\text{Si}-2\text{R}$ 591–599, $\text{R}_9\text{Si}_3\text{N}_2\text{Hg}$ 447–451, $\text{R}_6\text{Si}_2\text{N}_2\text{Hg}$ 371–381, $\text{R}_9\text{Si}_3\text{N}_2$ 247, Hg 198–204.

Die relativ großen Abweichungen des kryoskopisch bestimmten Molgewichtes sind zweifelsfrei auf Hydrolyse zurückzuführen, die während der etwa $1/2$ stdg. Messung eintritt. Aus diesem Grunde wurden alle Molgewichte zu niedrig gefunden, da durch Hydrolyse zwei lösliche kleinere Bruchstücke, $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{NH}-\text{SiR}_3$, auftreten. Die CH-Analysenwerte sind wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit der Substanzen ebenfalls schlecht, wogegen bei der Bestimmung der Metalle durch die mögliche höhere Einwaage die Werte genauer erhalten werden konnten.

[264/70]