

## Notiz zur Darstellung silylierter Alkalimetallhydrazide<sup>1)</sup>

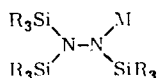
Nils Wiberg\*, Ekkehard Weinberg und Wan-Chul Joo

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,

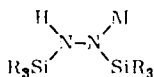
D-8000 München 2, Meiserstraße 1

Eingegangen am 20. Dezember 1973

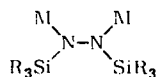
Während silylierte Alkalimetallamide lange bekannt und wohluntersucht sind<sup>2)</sup>, findet man in der Literatur bisher nur spärliche Angaben<sup>3–6)</sup> über die Synthese der (u.a. zur Darstellung von Azosilanen benötigten<sup>4,7)</sup>) silylierten Alkalimetallhydrazide des Typs **1** bis **3** (R = CH<sub>3</sub>, M = Li, Na, K):



**1**

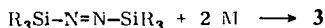
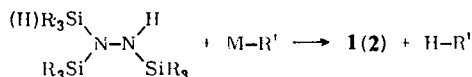


**2**



**3**

Nach unseren Ergebnissen lassen sich Hydrazide des Typs **1** und **2** ganz allgemein durch Reaktion von Tris- bzw. Bis(trimethylsilyl)hydrazin mit Alkalimetallorganen<sup>8)</sup> in Pentan, Diäthyläther bzw. Tetrahydrofuran bereiten, während Hydrazide des Typs **3** bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Alkalimetallen in Diäthyläther entstehen (entsprechend Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid läßt sich Lithium-tris(trimethylgermyl)-hydrazid, dagegen nicht Lithium-tris(trimethylstannyl)hydrazid bereiten<sup>9)</sup>):



Das Dilithium-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazid bildet sich darüber hinaus auch bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)hydrazin mit Butyllithium (oder Methyllithium) in Diäthyläther.

Die thermisch recht stabilen silylierten Alkalimetallhydrazide, deren <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen in Tab. 1 zusammengefaßt sind, fallen als farblose Festsubstanzen an, deren Löslichkeit einerseits mit Gewicht und Zahl der Verbindungsalkalimetallatome, andererseits mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels abnimmt. Lithium-1,2-bis(trimethylsilyl)-

1) 34. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums; 33. Mitteil.: N. Wiberg, W. Uhlenbrock und W. Baumeister, J. Organomet. Chem. (1974). Zugleich 4. Mitteil. über Derivate des Hydrazins; 3. Mitteil.: N. Wiberg und M. Veith, Chem. Ber. 104, 3191 (1971).

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

3) U. Wannagat und C. Krüger, Z. Anorg. Allg. Chem. 326, 288 (1964).

4) N. Wiberg, W.-Ch. Joo und W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 80, 661 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 640 (1968).

5) K. Seppelt und W. Sundermeyer, Chem. Ber. 102, 1247 (1969); 103, 3939 (1970).

6) N. Wiberg und W.-Ch. Joo, Z. Naturforsch. 26 B, 512 (1971).

7) Veröffentlichung in Vorbereitung.

8) Das zur Darstellung von (R<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NNa brauchbare NaNH<sub>2</sub><sup>2)</sup> setzt sich nach unseren Ergebnissen nicht mit (R<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H um.

9) N. Wiberg und G. Fischer, unveröffentlicht.

hydrazid löst sich in Diäthyläther zunächst auf, zerfällt aber dann rasch in ätherunlösliches Dilithium-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazid und ätherlösliches Bis(trimethylsilyl)hydrazin. Die dargestellten Hydrazide reagieren unter anderem mit Luftsauerstoff (Verbindungen des Typs **3** entzünden sich an Luft), mit Luftfeuchtigkeit unter Bildung silylierter Hydrazine sowie mit Kohlendioxid (z. B. der Luft): **1** bzw. **3** + CO<sub>2</sub> → (R<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>N<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M bzw. (R<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>M)<sub>2</sub><sup>10,11)</sup>.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten silylierter Alkalimetallhydrazide (zum Vergleich wurden <sup>1</sup>H-NMR-Daten silylierter Alkalamide in die Tabelle mit aufgenommen) (R = CH<sub>3</sub>)

	H-NMR (s, CH <sub>3</sub> ) [δ-Werte ±0.3 Hz]						(R <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N <sub>2</sub> M <sub>2</sub> <sup>b)</sup> THF <sup>c)</sup>
	(R <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NM C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Ät <sub>2</sub> O    THF			(R <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> N <sub>2</sub> M <sup>a)</sup> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Ät <sub>2</sub> O    THF			
H	-5.0	-3.0	-2.5	-8.2/ -6.8 <sup>d)</sup>	-5.7	-5.6/ -4.9 <sup>d)</sup>	e)
Li	-7.6	-2.5	+4.0	-14.7	-11.5	+1.0	+2.5
Na	-5.3	+5.0	+9.5	-8.9	-0.6	+1.5	+3.0 (?)
K	-5.3	+9.0	+10.0	- <sup>f)</sup>	+0.5	+3.0	+5.0 (?)

a) Für (R<sub>3</sub>Ge)<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Li wurde gefunden: δ(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) = -22.1 und -23.1 Hz; δ(Ät<sub>2</sub>O) = -11.0 und -21.3 Hz (Flächenverhältnis jeweils 2:1). Im Falle von (R<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Li wurde keine Signalaufspaltung beobachtet.

b) Für (R<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>HLi wurde gefunden: δ(THF) = +0.5 Hz. Dieses <sup>1</sup>H-NMR-Signal spaltet bei -34°C in zwei getrennte Signale auf: (THF, -52°C) = -4.0/ +5.0 Hz.

c) Die Verbindungen (R<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>M<sub>2</sub> sind in Benzol sowie Diäthyläther unlöslich.

d) Flächenverhältnis: 2:1.

e) Verschiebung für (R<sub>3</sub>Si)HN-NH(SiR<sub>3</sub>): (THF) = -0.5 Hz, für (R<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>: (THF) = -4.0 Hz.

f) Unlöslich in Benzol.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung der beschriebenen Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Butyllithium in n-Hexan stand zur Verfügung. Butylnatrium<sup>12)</sup>, Methylkalium<sup>13)</sup>, Bis(trimethylsilyl)hydrazin<sup>14)</sup>, Tris(trimethylsilyl)hydrazin<sup>15)</sup> sowie Bis(trimethylsilyl)diimin<sup>4)</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die erhaltenen silylierten Alkalimetallhydrazide wurden vor der Analyse jeweils mehrere h am Hochvakuum getrocknet. Für Analysen vgl. Tab. 2, für <sup>1</sup>H-NMR-Daten Tab. 1.

### Reaktion silylierter Hydrazine mit Organylalkalimetall

*Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid*: 69.0 mmol Tris(trimethylsilyl)hydrazin in 20 ml Pentan wurden langsam mit 69.0 mmol Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 2stdg. Rückflußkochen ließ sich reines Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid in 90proz. Ausb. in prächtigen farblosen Säulen vom Schmp. 184–185°C und vom Sdp. 165°C/Hochvak. auskristallisieren.

*Natrium-tris(trimethylsilyl)hydrazid*: Eine Suspension von 16.6 mmol Butylnatrium in 20 ml Diäthyläther wurde langsam zu 16.6 mmol Tris(trimethylsilyl)hydrazin getropft. Nach 1stdg. Rückflußkochen zog man alles Flüchtige ab und kristallisierte den Rückstand aus 30 ml Diäthyläther um. Man erhielt beim Auskristallisieren bei -78°C farbloses Natrium-tris(trimethylsilyl)hydrazid in 70proz. Ausb.

<sup>10)</sup> N. Wiberg und G. Schwenk, Chem. Ber. **104**, 3986 (1971).

<sup>11)</sup> N. Wiberg und G. Hübler, unveröffentlicht.

<sup>12)</sup> L. Lochman, J. Pospíšil und D. Lim, Tetrahedron Lett. **1966**, 257.

<sup>13)</sup> E. Weiß und G. Sauermann, Chem. Ber. **103**, 265 (1970).

<sup>14)</sup> U. Wannagat und H. Niederprüm, Z. Anorg. Allg. Chem. **310**, 32 (1961).

<sup>15)</sup> N. Wiberg und M. Veith, Chem. Ber. **104**, 3176 (1971).

*Kalium-tris(trimethylsilyl)hydrazid:* Eine Suspension von 15.0 mmol Methylkalium in 20 ml Diäthyläther wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 15.0 mmol Tris(trimethylsilyl)hydrazin in 15 ml Diäthyläther vereinigt. Nach 1 h ließ man auftauen, filtrierte gebildetes, farbloses, unlösliches Kalium-tris(trimethylsilyl)hydrazid ab (Ausb. 90%) und wusch dieses mehrmals mit kaltem Diäthyläther ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) nach.

*Lithium-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazid:* 46.4 mmol Butyllithium in Hexan wurden zu 46.4 mmol eines Isomerengemisches von Bis(trimethylsilyl)hydrazin in Pentan bzw. Tetrahydrofuran getropft. Nach 6- bzw. 2stdg. Rückflußkochen filtrierte man farbloses Lithium-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazid in 70proz. Ausb. vom Pentan ab bzw. zog das THF vom Lithium-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazid (Ausb. 80%) ab.  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{HLi}$  ließ sich aus THF/Pentan umkristallisieren.

*Dilithium-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazid:* 200 mmol Butyllithium in Hexan wurden rasch zu 100 mmol eines Isomerengemisches von Bis(trimethylsilyl)hydrazin in 50 ml Diäthyläther getropft. Nach 4stdg. Rückflußkochen filtrierte man farbloses Dilithium-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazid in 80proz. Ausb. ab und wusch dieses mit Pentan nach.

*Reaktion von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Alkalimetallen*

*Dialkali-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazide* (Alkalimetall = Li, Na, K): Eine Lösung von 20 mmol Bis(trimethylsilyl)diimin in 20 ml Diäthyläther wurde 4 d lang mit 40 mmol Lithium bei  $-30^{\circ}\text{C}$  bzw. mit 40 mmol Natrium oder Kalium bei  $-78^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Hiernach wurde alles Flüchtige abgezogen und zurückbleibendes, in praktisch quantitativer Ausbeute gebildetes Dialkali-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazid mehrmals mit Pentan nachgewaschen. Bei der zur indirekten Verbindungsanalyse durchgeführten Reaktion der gewonnenen 20 mmol Dialkali-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazide mit 40 mmol Trimethylchlorsilan wurden 19.1 mmol  $(\text{R}_3\text{Si})_4\text{N}_2/39.1$  mmol LiCl bzw. 19.0 mmol  $(\text{R}_3\text{Si})_4\text{N}_2/39.2$  mmol NaCl bzw. 18.1 mmol  $(\text{R}_3\text{Si})_4\text{N}_2/38.7$  mmol KCl erhalten. (Die Identifizierung des Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazins erfolgte durch Vergleich mit einer authent. Probe<sup>4)</sup>.)

Tab. 2. Analysen silylierter Alkalimetallhydrazide

Summenformel	Mol.-Masse	Analysen			
		C	H	N	M
Li[C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> ]	254.6 <sup>a)</sup>	Ber. 42.42	10.57	10.99	2.75
		Gef. 38.86	10.06	9.92	2.73
Na[C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> ]	270.6	Ber. 40.01	10.00	10.36	8.52
		Gef. 38.26	9.80	9.69	8.51
K[C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> ] <sup>b)</sup>	286.7	Ber. 37.77	9.44	9.73	13.57
		Gef. 30.62	7.67	9.72	13.32
Li[C <sub>6</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> ]	182.4	Ber. 39.51	10.49	15.33	3.84
		Gef. 37.40	10.19	15.22	3.84
Li <sub>2</sub> [C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> ] <sup>c)</sup>	188.3	Ber. 38.30	9.64	14.89	7.45
		Gef. 35.77	9.60	14.01	7.50

<sup>a)</sup> Mol.-Masse gef.: 480 (kryoskop. in Benzol).

<sup>b)</sup> Läßt sich wegen seiner Unlöslichkeit nicht reinigen. Zum Nachweis wurde die Verbindung mit Trimethylchlorsilan in Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin übergeführt<sup>4,5)</sup>: 2.23 mmol  $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{K}$  lieferten hierbei 2.11 mmol KCl.

<sup>c)</sup> Von  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{M}_2$  (M = Na, K) konnten wegen der außerordentlichen Reaktivität gegen Luftsauerstoff keine stimmenden Analysen erhalten werden.