

Notiz / Note

Dilithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)hydrazid und ein Hydrolyseprodukt side-on und end-on an N_2^{2-} - und O_2^{2-} -gebundene Li-Kationen

Christian Drost, Carsten Jäger, Stefanie Freitag, Uwe Klingebiel*, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen

Eingegangen am 7. Dezember 1993

Key Words: Lithium compounds / Hydrazines

Dilithium *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)hydrazide and a Hydrolysis Product: Side-On- and End-On-Coordinated Li Cations to N_2^{2-} and O_2^{2-}

N,N'-Bis(trimethylsilyl)hydrazine is converted into the dilithium derivative $[(Me_3Si)_2N_2Li_2] \cdot 2$ thf (**1**) by $nBuLi$. Compound **1** forms a tetramer which lies on a crystallographic inversion centre. The Li^+ ions are found to be end-on to the N–N units and also coordinated by thf, but three Li^+ ions

are also positioned symmetrically above the N–N bonds. The hydrolysis of **1** in air leads to the formation of $[(Me_3SiOLi)_4 \cdot Li_2O_2 \cdot LiN(SiMe_3)_2] \cdot 2$ thf (**2**) which contains four oxide and one peroxide ions. The O_2^{2-} unit is side-on-coordinated by three Li^+ .

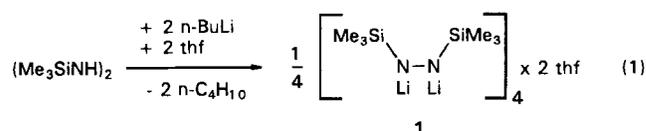
Anionische Umlagerungen von Organosilicium-Verbindungen wurden erstmals 1964 in der Siliciumhydrazin-Chemie beobachtet^[1,2]. Spätere Untersuchungen ergaben, daß die Silylgruppen im Vergleich zu Phenyl- oder Methylgruppen eine extrem hohe Mobilität besitzen. Während für Kohlenstoff-Substituenten eine einfache 1,2-sigmatrope Verschiebung nach den Woodward-Hoffmann Regeln verboten ist, können bei Siliciumverbindungen diese Umlagerungen – aufgrund möglicher pentakoordinierter Übergangszustände – ohne diese Symmetrie-Restriktionen erfolgen^[2]. Nach bisherigen Studien verlaufen Silylgruppenwanderungen intramolekular und quantitativ.

Die kürzlich durchgeführte Kristallstrukturanalyse des lithiierten Di-*tert*-butylmethylhydrazins ergab ein Hexamer mit an drei unterschiedliche Struktureinheiten gebundenen Li^+ -Ionen. Bestätigt wurde die nach ab-initio-Rechnungen an lithiiertem Hydrazin erwartete side-on-Koordination von Li^+ -Ionen an die N–N-Bindung^[3]. Die Kristallstruktur deutet somit eine mögliche Isomerenbildung an.

Bei Abwesenheit starker sterischer oder elektronischer Zwänge entstehen in einer thermoneutralen Reaktion bei der Darstellung der Bis(silyl)hydrazine, z. B. der des Bis(trimethylsilyl)hydrazins, die *N,N*- und *N,N'*-Isomere zu etwa gleichen Anteilen^[2]. Das Mono- und Dilithiumderivat des Bis(trimethylsilyl)hydrazins sind bekannt und NMR-spektroskopisch charakterisiert^[4]. Nicht verstanden wird bisher, daß das Monolithiumderivat des *N,N*- und des *N,N'*-Isomers mit Methyljodid^[1] oder Halogensilanen^[5,6] unter erneuter Isomerisierung reagiert, während das Dilithiumderivat mit Fluorsilanen, z. B. mit SiF_4 Tetrakis(silyl)hydrazine und/oder (SiN_2) -Ringe bildet^[7]. Zur Klärung dieses Befundes interessierte uns der Aufbau des dilithiierten *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)hydrazins im Kristall.

Ergebnisse und Diskussion

Die *N,N'*- und *N,N*-Bis(trimethylsilyl)hydrazine^[1,2] – $Me_3SiNHNSiMe_3$, $(Me_3Si)_2N-NH_2$ – reagieren in Hexan/THF mit $nBuLi$ im molaren Verhältnis 1:2 unter Bildung des Dilithiumderi-



vates **1**^[4]. Röntgentaugliche Kristalle entstehen durch Kristallisation aus THF (Gl. 1).

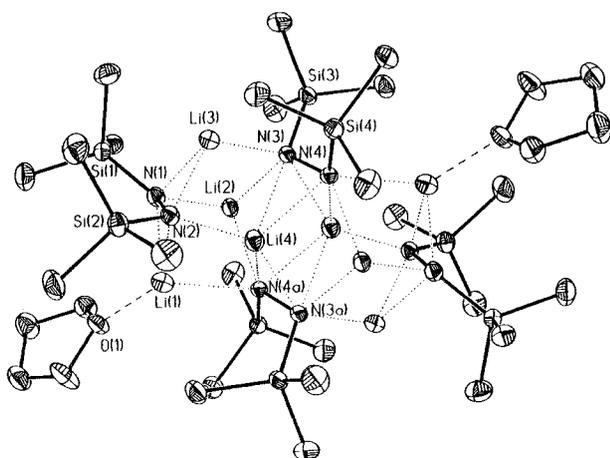
THF wird aus **1** erst bei starkem Erhitzen ($>140^\circ C$) unter Zerstörung des Kristalls abgegeben. Es bildet sich ein schwerlösliches Pulver, aus dem in THF wieder **1** entsteht. In unpolaren Lösungsmitteln, z. B. C_6H_6 , ist **1** unlöslich^[4]. Elektronendichte-Messungen an H_2NLi ^[8] und MO-Rechnungen an N–Li-Spezies^[9] belegen einen zu 90% ionischen Charakter der N–Li-Bindung. Die Löslichkeit von **1** in THF ist eine Eigenschaft, wie sie bei „Übermolekülen, durch nicht-kovalente Bindungen zusammengehaltene Gebilde“^[10], gefunden wird^[9].

Kristallstruktur von **1**

Die Röntgenstrukturanalyse von **1** (Abb. 1) zeigt vier Silylhydrazid-Einheiten, die einen tetrameren Verband bilden und durch acht Li^+ -Ionen verbunden werden. Die Li^+ -Ionen werden an zwei unterschiedliche Struktureinheiten gebunden: Li(1) ist an ein N-Atom, eine N_2 -Einheit und THF koordiniert, Li(2) an drei N-Atome, Li(3) an ein N-Atom und eine N_2 -Einheit sowie Li(4) an ein N-Atom und zwei N_2 -Einheiten; somit sind drei Li^+ -Ionen side-on gebunden.

Die Winkel an N(1) und N(2), die Li(1) side-on binden, unterschieden sich um 5.3° , die Li(3) binden um 6.2° , die Li(4) an N(3) und N(4) binden um 13.8° und die Li(4) an N(3A) und N(4A) binden um 2.3° .

Die Strukturanalyse von **1** belegt, daß im Hydrazid die Silylgruppen symmetrisch an die N-Atome gebunden sind, und die Li^+ -Ionen beide Hydrazidstickstoffe binden, so daß in Reaktionen eine Silylgruppenverschiebung und somit eine Isomerenbildung nicht

Abb. 1. Struktur von **1** im KristallTab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **1**. Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1: $-x + 1, -y + 1, -z + 2$

Li(1)–N(1)	195.3(4)	Li(1)–N(2)	203.0(4)
Li(1)–O(1)	203.4(4)	Li(1)–N(4)#1	235.2(5)
N(1)–N(2)	154.9(3)	N(1)–Si(1)	169.9(2)
N(1)–Li(2)	198.3(4)	N(1)–Li(3)	202.5(4)
Li(2)–N(3)	206.3(4)	Li(2)–N(4)#1	208.0(4)
Li(3)–N(2)	193.4(4)	Li(3)–N(3)	203.6(4)
Li(4)–N(2)	199.6(4)	Li(4)–N(3)#1	203.7(4)
Li(4)–N(4)#1	207.1(4)	Li(4)–N(4)	219.0(4)
Li(4)–N(3)	238.8(4)	N(2)–Si(2)	170.9(2)
N(3)–N(4)	156.1(3)	N(3)–Si(3)	171.1(2)
N(4)–Si(4)	170.7(2)		
N(2)–N(1)–Si(1)	124.89(14)	N(2)–N(1)–Li(1)	69.8(2)
N(2)–N(1)–Li(2)	99.9(2)	N(2)–N(1)–Li(3)	63.9(2)
N(1)–N(2)–Si(2)	126.95(14)	N(1)–N(2)–Li(3)	70.1(2)
N(1)–N(2)–Li(4)	104.7(2)	N(1)–N(2)–Li(1)	64.5(2)
N(4)–N(3)–Si(3)	118.46(13)	N(4)–N(3)–Li(3)	103.8(2)
N(4)–N(3)–Li(2)	124.0(2)	N(4)–N(3)–Li(4)	63.34(13)
N(3)–N(4)–Si(4)	116.55(13)	N(3)–N(4)–Li(4)	77.1(2)
N(4)#1–N(3)#1–Li(4)	68.8(2)	N(3)#1–N(4)#1–Li(4)	66.5(2)
N(3)#1–N(4)#1–Li(2)	132.3(2)	N(3)#1–N(4)#1–Li(1)	114.7(2)

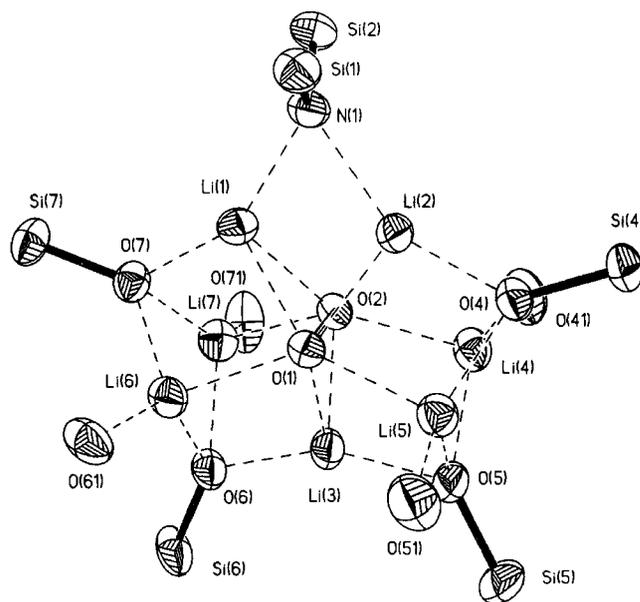
wahrscheinlich ist. In Reaktionen von **1** mit Halogensilanen entstehen somit SiN_2 -Dreiringe^[11], Tetrakis(silyl)hydrazine oder $(\text{SiN}_2)_2$ -Sechsringe^[7].

Oxidative Hydrolyse von **1**

1 ist sehr hydrolyseempfindlich. Wird es in *n*-Hexan/THF gelöst und die Lösung der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, entstehen unter Gasentwicklung (N_2) Kristalle eines oxidierten Hydrolyseproduktes **2**. Die zu **2** führenden Reaktionsabläufe sind bisher nicht vollständig geklärt.



Die Hydrolyse führt zur Bildung von Silanolatgruppen. Der Sauerstoff oxidiert den Hydrazinstickstoff, es entsteht N_2 (Gasentwicklung) und das Peroxid O_2^{2-} . Das im Verlauf der Hydrolyse gebildete Bis(trimethylsilyl)hydrazin liegt in einer isomeren Form als $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNH}_2$ vor. Damit wird der Einbau des Bis(trimethylsilyl)-

Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Sämtliche Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber nicht abgebildet

amids verständlich. Reaktionen, die unter NN-Bindungsspaltung verlaufen, wurden von Wiberg et al.^[12,13] intensiv untersucht. **2** konnte aufgrund seiner Unlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln NMR-spektroskopisch nicht untersucht werden. Beim Erhitzen verliert **2** oberhalb von 80°C THF unter Zersetzung.

Kristallstruktur von **2**

2 besteht im Kristall aus einem zentralen Peroxid-Anion O_2^{2-} , das dreifach side-on von den Li^+ -Ionen Li(1), Li(2) und Li(3) koordiniert ist (Abb. 2). Li(1) und Li(2) sättigen ihre Koordinationssphäre durch weitere Bindungen an je eine Me_3SiO^- - und eine gemeinsame $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$ -Einheit ab. Li(3) ist zusätzlich an zwei Me_3SiO^- -Gruppen gebunden. Li(4), (5), (6) und (7) verknüpfen die Me_3SiO^- -Einheiten, binden jeweils ein THF-Molekül und die O_2^{2-} -Einheit end-on, d.h. alle Li^+ -Ionen sind vierfach koordiniert.

Die Li–O-Abstände (Tab. 2) der side-on bindenden Ionen Li(1) und Li(2) betragen 200.9 und 202.9 bzw. 203.0 pm, die von Li(3) 196.8 und 196.5. Der Winkel O(2)–Li(3)–O(1) beträgt 46.7° , d.h. speziell Li(3) ist symmetrisch über der O(1)–O(2)-Bindung positioniert.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Dilithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)hydrazid (1): Eine Lösung von 3.52 g (0.02 mol) $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2$ in 30 ml *n*-Hexan wird mit 0.04 mol BuLi (15% in Hexan) versetzt. Das gebildete Dilithiumderivat wird durch Zugabe von 20 ml THF gelöst und anschließend bei 0°C auskristallisiert. Ausb. 3.5 g (95%).

Verbindung 2: Eine Lösung von 3 g **1** in 30 ml *n*-Hexan und 20 ml THF wird im offenen Reaktionskolben ca. 7 d aufbewahrt. Hierbei entsteht **2** in Form röntgentauglicher Kristalle. Ausb. ca. 50%.

Kristallstrukturanalysen von **1 und **2****: Die Einkristalle wurden in einem inerten Öl auf einem Glasfaden montiert und im Kaltgasstrom bei -120°C schockgefroren. Die Datensammlungen erfolgten auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Die Strukturen

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für 2

N(1)-Si(2)	169.3(3)	N(1)-Si(1)	169.3(3)
N(1)-Li(1)	201.7(7)	N(1)-Li(2)	204.0(7)
O(1)-O(2)	155.7(3)	O(1)-Li(3)	196.8(7)
O(1)-Li(2)	200.9(7)	O(1)-Li(1)	202.9(7)
O(2)-Li(3)	196.5(7)	O(2)-Li(1)	200.9(7)
O(2)-Li(2)	203.0(7)	O(4)-Si(4)	160.8(3)
O(4)-Li(2)	187.1(7)	O(4)-Li(5)	193.3(7)
O(4)-Li(4)	193.4(7)		
Si(2)-N(1)-Si(1)	123.7(2)	Si(2)-N(1)-Li(1)	105.8(3)
Si(1)-N(1)-Li(1)	120.5(3)	Si(2)-N(1)-Li(2)	119.1(3)
Si(1)-N(1)-Li(2)	107.0(3)	Li(1)-N(1)-Li(2)	68.9(3)
O(2)-O(1)-Li(3)	66.6(2)	O(2)-O(1)-Li(2)	68.0(2)
O(2)-O(1)-Li(1)	66.6(2)	O(1)-O(2)-Li(3)	66.7(2)
O(1)-O(2)-Li(1)	68.0(2)	O(1)-O(2)-Li(2)	66.6(2)

wurden mit Direkten Methoden gelöst^[14] und gegen F^2 mit der Vollmatrix-Least-Squares-Methode verfeinert^[15]. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Riding-Modell verfeinert.

Kristallographische Daten von 1^[16]: Raumgruppe $P\bar{1}$, triklin, $a = 1020.43(13)$, $b = 1165.27(14)$, $c = 1242.91(16)$ pm, $\alpha = 104.651(7)$, $\beta = 94.315(7)$, $\gamma = 107.682(8)^\circ$, $V = 1.3436(3)$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.11$ Mgm⁻³, Kristallgröße $0.3 \times 0.4 \times 0.5$ mm, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.234$ mm⁻¹, 5031 gemessene Reflexe, davon 3512 unabhängige und 2845 beobachtete mit $F > 4\sigma(F)$, $8^\circ < 2\theta < 45^\circ$. Verfeinerung mit 274 Parametern auf $wR_2 = 0.0987$ (alle Daten) und $R_1 = 0.0353$ [für $F > 4\sigma(F)$]. Das Gewichtungsschema betrug $w^{-1} = \sigma^2(F)^2 + (0.0527 P)^2 + 0.78 P$, mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. Maximale und minimale Restelektronendichte: $0.32 \cdot 10^{-6}$ bzw. $-0.37 \cdot 10^{-6}$ epm⁻³. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tab. 1 aufgelistet.

Kristallographische Daten von 2^[16]: Raumgruppe $Pbca$, orthorhombisch, $a = 2080.8(3)$, $b = 2104.2(2)$, $c = 2610.0(3)$ pm, $V = 11.428(2)$ nm³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.030$ Mgm⁻³, Kristallgröße $1.0 \times 0.8 \times 0.6$ mm, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.187$ mm⁻¹, 7436 gemessene Reflexe, alle unabhängig und 5361 beobachtete Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, $8^\circ < 2\theta < 45^\circ$. Verfeinerung mit 523 Parametern auf $wR_2 = 0.1726$ (alle Daten) und $R_1 = 0.0608$ [für $F > 4\sigma(F)$]. Das Gewichtungsschema betrug $w^{-1} = \sigma^2(F)^2 + (0.0660 P)^2 + 19.7800 P$ (P analog 1). Maximale und minimale Restelektronendichte: $0.43 \cdot 10^{-6}$ bzw. $-0.44 \cdot 10^{-6}$ epm⁻³. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tab. 2 aufgelistet.

- [1] R. E. Bailey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5369–5370.
 [2] R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 1–31.
 [3] S. Dielkus, C. Drost, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1689–1670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1625–1626.
 [4] N. Wiberg, E. Weinberg, W.-C. Joo, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1764–1766.
 [5] R. West, B. Bichlmeir, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1649–1655.
 [6] W. Clegg, M. Haase, H. Hluchy, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 290–298.
 [7] C. Drost, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 307–310.
 [8] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
 [9] K. Gregory, P. v. Rague Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 48–142.
 [10] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624.
 [11] J. Hluchy, U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 301.
 [12] N. Wiberg, W. Uhlenbrock, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *70*, 239–248.
 [13] N. Wiberg, W. Uhlenbrock, W. Baumeister, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *70*, 259–272.
 [14] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, *46*, 467–473.
 [15] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Göttingen, **1993**.
 [16] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400607, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[396/93]