

## ÜBER DIE DARSTELLUNG, DIE SCHWINGUNGS- UND $^1\text{H}$ -NMR-SPEKTREN VON TRIS(TRIMETHYLSILYL)HYDROXYLAMIN UND TRIS(TRIMETHYLSILYL)HYDRAZIN

KLAUS WITKE, PETER REICH UND HEINRICH KRIEGSMANN

*Forschungsbereich Physikalische Methoden der Analytischen Chemie am Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof (DDR)*

(Eingegangen den 8. Juli 1968)

### SUMMARY

The preparation of *N,N,O*-tris(trimethylsilyl)hydroxylamine by silylation of hydroxylammonium sulfate and its chemical and physical properties are described. The IR, Raman and  $^1\text{H}$  NMR Spectra of this compound and of tris(trimethylsilyl)hydrazine are reported and discussed.

### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Silylierung von Hydroxylammonium-sulfat mit Diäthyl(trimethylsilyl)amin wird neben Bis(trimethylsilyl)sulfat *N,N,O*-Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin dargestellt. Von dieser Verbindung sowie von Tris(trimethylsilyl)hydrazin werden die IR-, Raman- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mitgeteilt und diskutiert.

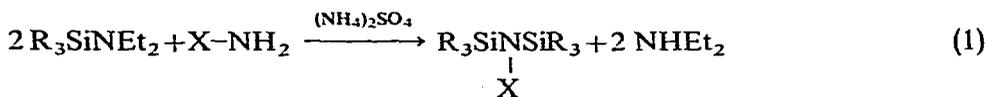
### 1. EINLEITUNG

Ein- und zweifachsilylierte Hydroxylamine sind bereits von Wannagat und Mitarb. beschrieben worden. (Trimethylsilyl)hydroxylamin  $\text{Me}_3\text{SiNHOH}$  wurde aus freiem Hydroxylamin und Trimethylchlorsilan dargestellt<sup>1,2</sup>, Bis(trimethylsilyl)hydroxylamin durch Metallierung von  $\text{Me}_3\text{SiNHOH}$  und anschließende Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ <sup>3</sup>.

Für das monosilylierte Hydroxylamin wird eine Aminoxid-Struktur vorgeschlagen, und das disilylierte Produkt wird auf Grund der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten als *N,N*-Bis(trimethylsilyl)hydroxylamin beschrieben.

### 2. DARSTELLUNG VON TRIS(TRIMETHYLSILYL)HYDROXYLAMIN UND TRIS(TRIMETHYLSILYL)HYDRAZIN

Das Verfahren zur Silylierung von sterisch wenig gehinderten Aminen mit Diäthyl(trimethylsilyl)amin (im folgenden als DTSA bezeichnet) in Gegenwart von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  als Katalysator<sup>4</sup> lässt sich auf Amine mit funktionellen Gruppen aus-



dehnen. Das Gleichgewicht kann durch Abdestillieren des entstehenden  $NHet_2$  auf die rechte Seite verschoben werden (Gl. 1). Hydroxylamin oder Hydrazin können dabei als wässrige Lösung, Hydrat oder Salz bei entsprechendem Überschuss an DTSA eingesetzt werden. Aus Hydroxylammonium-sulfat und DTSA wurde ohne Zusatz von  $(NH_4)_2SO_4$  in 80%iger Ausbeute Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin  $[(CH_3)_3Si]_2-N-O-Si(CH_3)_3$  (I) erhalten. (I) enthält noch etwa 4–7% durch Fraktionierung nicht zu entfernendes Bis(trimethylsilyl)-sulfat, das jedoch durch Hydrolyse mit verdünnter NaOH zerstört und dann entfernt werden kann. In geringer Menge entsteht zweifach-silyliertes Hydroxylamin als Nebenprodukt.

Das von Wannagat und Niederprüm<sup>5</sup> durch Metallierung von Bis(trimethylsilyl)hydrazin und Silylierung mit Trimethylchlorsilan dargestellte Tris(trimethylsilyl)hydrazin (II) wird analog in einem Reaktionsschritt in 85%iger Ausbeute aus wässriger Hydrazinlösung (neben Hexamethyldisiloxan) oder Hydrazin-sulfat (neben Bis(trimethylsilyl)-sulfat) und entsprechendem Überschuss an DTSA erhalten. Alle Versuche, bei schärferen Reaktionsbedingungen und längeren Reaktionszeiten das Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin in der gleichen Weise darzustellen, misslangen.

### 3. EIGENSCHAFTEN DES TRIS(TRIMETHYLSILYL)HYDROXYLAMINS

(I) ist eine farblose Flüssigkeit mit amino- und alkoxyilanähnlichem Geruch vom Sdp. 59–60°/3.5 mm;  $n_D^{20}$  1.4334 und  $d_4^{25}$  0.8555. Es ist relativ hydrolysebeständig an der Luft, gegen Wasser und verdünnte Laugen, wird jedoch durch Säuren gespalten. Inert löst es sich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan, reagiert jedoch mit Methanol unter Bildung von *N,O*-Bis(trimethylsilyl)hydroxylamin. Das Ramanspektrum dieser Verbindung, die mit der bei der Darstellung von (I) anfallenden identisch ist, weist zwei intensive, polarisierte Banden bei 593  $cm^{-1}$  für  $\nu(SiN)$  und 608  $cm^{-1}$  für  $\nu(SiO)$  auf, jedoch keine im Bereich der  $\nu_s(SiNSi)$  (460–570  $cm^{-1}$ ). Auch die mittelstarke, teilpolarisierte Bande bei 3302  $cm^{-1}$  ist eher einer  $\nu(NH)$  als einer  $\nu(OH)$  zuzuordnen. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum sind zwei Signale im Abstand von 0.008 ppm bei 9.92 ppm zu beobachten. Das zeigt, dass bei der Hydrolyse zuerst die Si–N-Bindung angegriffen wird.

### 4. SCHWINGUNGS- UND $^1H$ -NMR-SPEKTREN

Für die isosteren Verbindungen (I) und (II) ist eine ähnliche Struktur zu erwarten. Die gute Übereinstimmung der Molekülspektren bestätigt diese Vermutung (s. Tabelle I). Die Zuordnung der Frequenzen in den IR- und Ramanspektren lässt sich durch Vergleich mit denen der bekannten Bis(trimethylsilyl)hydrazine<sup>6</sup> vornehmen. In diesen treten entweder die charakteristischen Gruppierungen Si–N–Si [*N,N*-Bis(trimethylsilyl)hydrazin] oder  $(C_3)Si-N$  [*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)hydrazin] auf. In (I) und (II) dagegen sind jeweils beide Gruppierungen Si–N–Si und  $(C_3)Si-X$  ( $X=O$  oder  $NH$ ) vorhanden. Demgemäss sind in beiden Verbindungen alle zugehörigen charakteristischen IR-Absorptionen und Ramanlinien zu beobachten: die

TABELLE 1

SCHWINGUNGSSPEKTREN DER VERBINDUNGEN  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N-X-Si}(\text{CH}_3)_3$ 

(I), X=O			(II), X=NH			Zuordnung
IR $\nu(\text{cm}^{-1})$	Raman $\nu(\text{cm}^{-1})$	$\rho_{\text{korr.}}$	IR $\nu(\text{cm}^{-1})$	Raman $\nu(\text{cm}^{-1})$	$\rho_{\text{korr.}}$	
	144 (1)			144 (Sch) 179 (Sch)		} $\delta(\text{SiNX})$
	187 (2)			195 (3)		
	229 (2)			233 (3)		} $\delta(\text{SiNSi})?$
	295 (Sch)			295 (Sch)		
	355 (0.7)	0.13		374 (1)	0.08	} $\delta_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$
509 ss	506 (2)	0.09	520 s	517 (2)	0.07	
	605 (1.0)	0.11		607 (2)	0.09	} $\rho(\text{SiC}_3) \equiv \delta(\text{CSiN})$
619 s			619 s			
648 ss	649 (5)	0.08	654 ss	651 (5)	0.11	} $\nu_s(\text{SiC}_3)$
			670 (Sch)			
681 m	686 (2)		680 m	682 (3)		} $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$
711 s						
756 m	752 (0.6)		752 m	747 (0.6)		} $\rho_s(\text{CH}_3)$
768 m	770 (0.4)		767 m	771 (Sch)		
823 (Sch)			820 (Sch)			} $\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
843 sst	842 (0.7)		841 sst	839 (0.8)		
			957 (Sch)			} $\nu_{\text{as}}(\text{SiNSi})$
976 st	974 (0.7)		966 st	973 (0.1)		
			993 (Sch)			} $\nu(\text{N-X})$
1057 s			1058 s	1084 (0.1)		
1131 ss	1132 (0)		1131 ss	1138 (0)		} $\delta_s(\text{CH}_3)$
1250 sst	1249 (0.5)		1251 sst	1250 (0.7)		
1259 (Sch)	1263 (0.3)	0.25	1260 (Sch)	1264 (0.5)	0.24	} $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1402 ss	1412 (1.0)		1401 ss	1413 (1.0)		
2902 s	2905 (10)	0.09	2900 m	2902 (10)	0.10	} $\nu_s(\text{CH}_3)$
2957 m	2958 (6)		2955 st	2956 (7)		
2976 (Sch)	2975 (Sch)			2978 (Sch)		} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
			3351 s	3354 (0.7)	0.33	

starke IR  $\nu_{\text{as}}(\text{SiNSi})$ -Bande bei 976 (I) und 966  $\text{cm}^{-1}$  (II) und die sehr intensiven, polarisierten Raman  $\nu_s(\text{SiNSi})$ -Banden bei 506 (I) und 517  $\text{cm}^{-1}$  (II) sowie  $\nu[(\text{C}_3)\text{SiO}]$  bei 605 und  $\nu[(\text{C}_3)\text{SiN}]$  bei 607  $\text{cm}^{-1}$ .

Bereits in<sup>6</sup> wird wegen des Fehlens der  $\nu(\text{N-N})$  in den Ramanspektren angenommen, dass in den Bis(trimethylsilyl)hydrazinen keine *trans*-Struktur, sondern eine Form mit gegeneinander verdrehten  $>\text{N}$ -Gruppen vorliegt. Eine derartige  $C_s$ -Struktur mit einer Spiegelebene  $\sigma$  als einzigem Symmetrieelement ist auch für (I) und (II) sehr wahrscheinlich. Ausser der geringen Intensität der  $\nu(\text{N-O})$  bzw.  $\nu(\text{N-N})$  im Ramanspektrum spricht die Aufspaltung einiger innerer Schwingungen der  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen dafür, obwohl die angenommene Struktur kein notwendiges Kriterium für die Aufspaltung ist<sup>7</sup>. Folgende Gruppenschwingungen spalten auf (s. Tabelle 1):  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ,  $\delta_s(\text{CH}_3)$ ,  $\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  und  $\nu_s(\text{SiC}_3)$ .

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (I) und (II) wurden in ca. 30%igen  $\text{CCl}_4$ -Lösungen gemessen. Die bei 9.90 und 9.83 ppm im Intensitätsverhältnis von 2 : 1 auftretenden Signale werden den Gruppen  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N-}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-}$  in (I) zugeordnet.

Im Spektrum von (II) erhält man für die Protonen der Trimethylsilylgruppen 1 Signal bei 9.93 ppm sowie ein breites Signal bei 7.9 ppm für das N-H-Proton. Das Intensitätsverhältnis ist 27 : 1.

Die Kopplungskonstanten  $J(^{13}\text{C}-\text{H})$  betragen 119.2 Hz (NSi) und 118.9 Hz (OSi) in (I) und 119.0 Hz in (II).

## 5. EXPERIMENTELLES

### 5.1 *Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin (I)*

12.3 g (0.075 Mol)  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$  und 96 g (0.66 Mol) DTSA wurden unter Rühren und Durchleiten eines trockenen  $\text{N}_2$ -Stromes in einem 250-ml-Kolben mit 25-cm-Vigreux-Kolonnen und absteigendem Kühler 7 Std. erhitzt, wobei das entstehende Diäthylamin abdestilliert. Der Rückstand bestand aus zwei Phasen, die durch Ausfrieren der unteren und Abnutschen der oberen Phase voneinander getrennt wurden. Die feste Phase war fast reines Bis(trimethylsilyl)sulfat, Schmp. 40–44°, identifiziert durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>8</sup>. Die flüssige Phase wurde im Ölpumpenvakuum fraktioniert. 30.2 g (81%) anfallendes (I) enthielten noch 7% Bis(trimethylsilyl)sulfat, das durch Hydrolyse mit NaOH entfernt werden konnte. Das Gaschromatogramm (Säule: 10% OE 4178 auf alkalisch vorbehandeltem Pyrolyth, Temp. 100°, Länge 1 m) zeigte als geringe Verunreinigung Hexamethyldisiloxan (durch alkal. Hydrolyse des Silylsulfats entstanden) an. (Gef.: C, 44.29; H, 11.32.  $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{NOSi}$  ber.: C, 43.35; H, 10.84%) Bei einem 0.1 Mol-Ansatz mit 3.5 Std. Reaktionszeit wurden neben (I) 9.0 g (26%) *N,O*-Bis(trimethylsilyl)hydroxylamin (Sdp. 39–40°/11 mm,  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4150) erhalten.

### 5.2 *Tris(trimethylsilyl)hydrazin (II)*

(a) 19.5 g (0.15 Mol)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  und 94.3 g (0.65 Mol) wurden wie unter 5.1. behandelt. Nach 6.5-stündiger Reaktion ergab die Fraktionierung der flüssigen Phase 23.8 g (64%) (II), Sdp. 61.5–62.5°/3.5 mm,  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4432.

Die Ausbeuteverluste an (II) und auch (I) sind z.T. auf das Nichtauswaschen des ausgefrorenen Feststoffs  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{SO}_2$  zurückzuführen, der sich in Lösungsmitteln wie Benzol, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff löst, mit protonenhaltigen Lösungsmitteln jedoch reagiert. Trennung der beiden flüssigen Phasen (vor dem Ausfrieren des Sulfats) ergab noch schlechtere Ausbeuten an (I) und (II).

(b) Nach 5-stündiger Reaktionszeit von 5.0 g (0.1 Mol)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $n_{\text{D}}^{20}$  1.4274) mit 114 g (0.79 Mol) DTSA in der beschriebenen Apparatur wurde das entstandene Hexamethyldisiloxan sowie überschüssiges DTSA abdestilliert und der Rückstand fraktioniert; 21.0 g erhaltenes (II) entsprechen einer Ausbeute von 85%,  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4432. Bei kürzeren Reaktionszeiten werden nach (a) und (b) auch Bis(trimethylsilyl)hydrazine erhalten.

### 5.3 *Diäthyl(trimethylsilyl)amin (DTSA)*

Das Silylierungsmittel DTSA wurde in Verbesserung der Vorschrift<sup>9</sup> nach<sup>10</sup> aus 2 Mol Diäthylamin und 1 Mol Trimethylchlorsilan dargestellt.

### 5.4 *Aufnahme der Spektren*

Die IR-Spektren wurden mit dem Ultrarotspektralphotometer UR-10 des

VEB Carl Zeiss, Jena, im Bereich von 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  unter Standardbedingungen aufgenommen. Die Substanzen kamen in kapillarer Schichtdicke zur Aufnahme.

Die photoelektrische Registrierung der Ramanspektren erfolgte am Cary-Ramanspektrometer Mod. 81 (Cary Instruments, Monrovia, USA) unter Benutzung von 5 ml-Flüssigkeitsküvetten. Die Depolarisationsgrade wurden mit Hilfe orthogonal polarisierter Polaroidfolien gemessen und über eine Eichfunktion korrigiert.

Die Frequenzangaben aus IR- und Ramanspektren sind auf  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  genau.

Das hochauflösende Kernresonanzspektrometer JNM-3H60 (60 MHz) der Firma JEOL, Japan, diente zur Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit Cyclohexan-Standard. Die gemessenen chemischen Verschiebungen sind auf  $\pm 0.01 \text{ ppm}$  genau.

#### DANK

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. JANCKE für die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren herzlich.

#### LITERATUR

- 1 U. WANNAGAT UND J. PUMP, *Monatsh. Chem.*, 94 (1963) 141.
- 2 U. WANNAGAT, *Advances in Inorganic and Radiochemistry*, Vol. 6, Academic Press, New York, 1964, S. 251.
- 3 U. WANNAGAT, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 648.
- 4 J. HILLS, V. HAGEN UND K. RÜHLMAN, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 776.
- 5 U. WANNAGAT UND H. NIEDERPRÜM, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 310 (1961) 32.
- 6 U. WANNAGAT, F. HÖFLER UND H. BÜRGER, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 2038.
- 7 H. BÜRGER, *Organometal. Chem. Rev. A*, im Druck.
- 8 H. SCHMIDBAUR, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 326 (1964) 272.
- 9 K. RÜHLMANN, *J. Prakt. Chem.*, [4] 9 (1959) 315.
- 10 K. RÜHLMANN, persönl. Mitt.

*J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 37–41