

Einige neue Hydrazinosilane

(Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,
53. Mitt.^{1, 2})

Von

U. Wannagat, G. Schreiner, O. Brandstätter und M. Peach³

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 2. September 1965)

Eine Reihe neuartiger Hydrazinosilane, wie die Bis-(hydrazino)-dimethylsilane I und II, die Amino-hydrazino-dimethylsilane III—V, das Bis-(hydrazino)-disilan VI mit (+ 3)wertigem Si und (— 2)wertigem N und die Trialkoxysilylhydrazine VII und VIII, wurden, wie in den Reaktionen (1) bis (6) beschrieben, dargestellt und in ihren physikalischen Eigenschaften charakterisiert.

A series of novel hydrazinosilanes, e. g. the bis(hydrazino) dimethylsilanes I and II, the amino-hydrazino-dimethylsilanes III—V, the bis(hydrazino)disilane VI with (+ 3)valent Si and (— 2)valent N and the trialkoxysilylhydrazines VII and VIII, were prepared as shown in the reactions (1) to (6) and characterized by their physical properties.

Aminochlordimethylsilane zeigen ein recht vielseitiges Verhalten gegenüber Ammoniak, Aminen⁴ und Natriumamid⁵. Deshalb interessierte uns auch ihre Reaktionsweise gegenüber substituierten Hydrazinen.

Dipropylamino- wie Diisopropylamino-dimethyl-chlorsilan setzen sich mit asymmetrischem Dimethylhydrazin wie erwartet um:

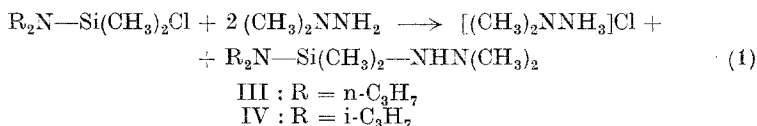
¹ 52. Mitt.: U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **96**, 1895 (1965).

² Zugleich 7. Mitt. über Hydrazin—Silicium-Verbindungen; 6. Mitt.: U. Wannagat und C. Krüger, Mh. Chem. **94**, 63 (1963).

³ Mit Auszügen aus den Dissertationen G. Schreiner und O. Brandstätter, Techn. Hochschule Graz 1964.

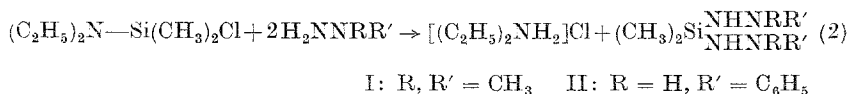
⁴ U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **96**, 1889 (1965).

⁵ U. Wannagat und G. Schreiner, 55. Mitt., Mh. Chem. **96**, 1916 (1965).

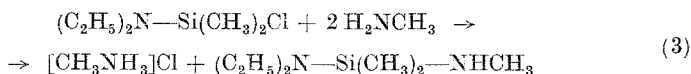


Gleichzeitig amino- wie hydrazinosubstituierte Silane waren bisher noch nicht bekannt. Die dargestellten Verbindungen sind verhältnismäßig stabil.

Diäthylamino-dimethyl-chlorsilan reagierte dagegen überraschenderweise mit asymmetrischem Dimethylhydrazin wie auch mit Phenylhydrazin unter Austausch der Diäthylamino- gegen die Hydrazinogruppe. Als Hydrochlorid wurde dementsprechend Diäthylammoniumchlorid, kein Hydraziniumchlorid, isoliert:

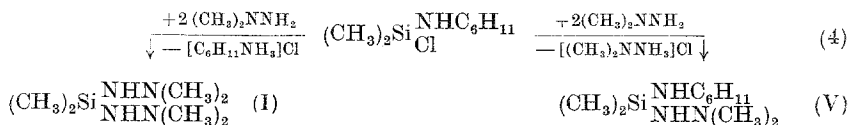


Mit Methylamin hatte sich Diäthylaminodimethylchlorsilan glatt ohne Abspaltung der Diäthylaminogruppe umgesetzt⁴:



Die Bis-(hydrazino)-silane riechen unangenehm und sind recht hygroskopisch. So zerfließt die Phenylhydrazino-Verbindung II in wenigen Minuten an der Luft; sie verfärbt sich bei Feuchtigkeitsausschluß an der Luft bald nach gelb und braun.

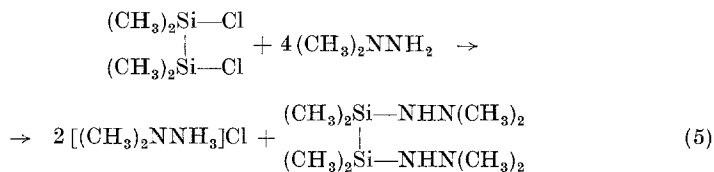
Von den Alkylamino-dimethyl-chlorsilanen prüften wir nur das Cyclohexylamino-Derivat gegen asymmetrisches Dimethylhydrazin. Hier liefen die beiden Reaktionsweisen — Cl-Substitution wie Austausch der Cyclohexylaminogruppe — nebeneinander ab, so daß neben einem kristallinen Gemisch des Cyclohexylammoniumchlorids und N,N-Dimethylhydraziniumchlorids ein durch Destillation trennbares Gemisch von I und von N,N-Dimethylhydrazino-cyclohexylamino-dimethylsilan (V) im ungefähren Verhältnis 1:1 anfiel:



In der ganz überwiegenden Mehrzahl (> 95%) der heute annähernd 2000 bekannten Verbindungen mit Si—N-Bindungen liegen die Si-Atome in der Oxydationsstufe + 4, die Stickstoffatome in der Oxydationsstufe — 3 vor. Uns interessierte in diesem Zusammenhang, ob es möglich

wäre, Si-Atome der Oxydationsstufe + 3, wie sie in Disilanen vorliegen, mit den N-Atomen der Oxydationsstufe — 2 der Hydrazine zu verknüpfen, oder ob sich diese Verbindungen in Redoxreaktionen zu den stabilen Si(+ 4)—N(— 3)-Systemen umlagern würden.

Die Reaktion des 1,2-Dichlortetramethyldisilans mit asymmetrischem Dimethylhydrazin lief schwach exotherm und ohne besondere Anzeichen nach



VI

zum 1,2-Bis-(N,N-dimethylhydrazino)-tetramethyldisilan VI ab. Die Verbindung zeigte einen etwas schleifenden Siedebereich, nicht sehr überzeugende Analysen und ein linienreiches IR-Spektrum, war aber dem ¹H-NMR-Spektrum nach praktisch rein und die gesuchte Verbindung VI: es traten zwei stark ausgeprägte, flächengleiche Signale im Integrationsverhältnis 1:1 auf, für (CH₃)Si bei δ 0,083 (τ 9,917) ppm und für (CH₃)N bei δ 2,3 (τ 7,7) ppm. Das NH-Protonensignal war nicht eindeutig erkennbar.

Ein Ringschluß zum Cyclo-1,2,4,5-tetrasil-3,6-diazan-System wie bei der Reaktion von 1,2-Dichlortetramethyldisilan mit Methylamin⁶ war nicht zu beobachten.

Zuguterletzt stellten wir uns die Aufgabe, Hydrazinosilane zu synthetisieren, in denen die weiteren Liganden über O-Atome an das Si-Atom gebunden sind. Sie erwies sich als wesentlich schwieriger als die Darstellung Si-alkylsubstituierter Hydrazinosilane. Umaminierungen der substituierten Hydrazine mit Hexaalkoxydisilazanen (RO)₃Si—NH—Si(OR)₃ [R = CH₃, (CH₃)₂CH] bzw. mit Tris-(cyclohexyloxy)-silylamin, die im Falle der Hexaalkyldisilazane zu guten Erfolgen geführt hatten^{7, 8}, scheiterten auch in Gegenwart katalytischer Mengen an Ammoniumsalzen infolge zu leichter Flüchtigkeit oder Selbstzersetzung der Hydrazine wie durch sterische Hinderungen oder Polykondensationen der Hexaalkoxydisilazane zu x Si(OR)₄ und [Si(OR)₂NH]_x. Dagegen führten

⁶ U. Wannagat und O. Brandstätter (in Vorbereitung).

⁷ Z. I. Sergeeva und S. Zsjan-Lan, J. allgem. Chem. (UdSSR) **32**, 1987 (1962); Chem. Zbl. **1964**, 23—0838.

⁸ R. Fessenden und D. F. Crowe, J. org. Chem. **26**, 4638 (1961).

Umsetzungen metallierter Hydrazine mit Triisopropoxychlorsilan mit mittleren Ausbeuten zum Ziel:



Während die Konstitution des Dimethylhydrazin-Derivates VII feststehen dürfte, mögen beim Phenylhydrazino-Derivat VIII N,N'-Isomere (mit physikalisch recht ähnlichen Eigenschaften) vorliegen, da West und Mitarbeiter⁹ in letzter Zeit eine Reihe von Silylumlagerungen an Hydrazinen feststellten, wenn Silylierungen mit metallierten Hydrazinen vorgenommen wurden.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung der Bis-(hydrazino)- und der Hydrazino-amino-dimethylsilane I bis V

Zur Lösung von 0,15 Mol (Di)Alkylaminodimethylehlorsilan in 300 ml Petroläther (40/60°) — bei II Benzol — tropfen innerhalb 10 Min. 0,3 Mol des substituierten Hydrazins; danach wird 20 Min. (bei II 3 Stdn., bei IV 16 Stdn.) zum Rückfluß erhitzt. Es fällt rasch in schwach exothermer Reaktion ein flockiger, weißer Niederschlag, der nach Erkalten unter N₂ abgetrennt, gewaschen und getrocknet wird. Das Filtrat ergibt nach Abtrennen des Lösungsmittels durch frakt. Destillation über eine Widmerkolonne (bei II durch zweimaliges Umkristallisieren aus PÄ und Benzol) die hydrazinosubstituierten Dimethylsilane der Tab. 1. Einzelheiten über die Versuchsbedingungen sind in Tab. 2, die Analysen in Tab. 3 niedergelegt.

Reaktion von 1,2-Dichlortetramethylidisilan mit N,N-Dimethylhydrazin

23 g (0,385 Mol) Dimethylhydrazin tropfen innerhalb 1 Stde. zu 18 g (0,096 Mol) 1,2-Dichlortetramethylidisilan (dargestellt nach¹⁰) in 200 ml PÄ (40°). Unter exothermer Reaktion fällt ein Niederschlag von 16 g (ber. 19 g) des Dimethylhydraziniumchlorids. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Wasserstrahlvakuumdestillation fielen neben 4 g Vorlauf 13 g (62%) des gesuchten Hauptproduktes VI an. Dieses zeigte auch bei wiederholten Destillationen des bei 87—89° und 14 Torr übergelenden Hauptanteils einen bei 75° beginnenden Siedebereich, erwies sich jedoch ¹H-NMR-spektroskopisch praktisch als einheitlich. Physikal. Daten s. Tab. 1, Analysen Tab. 3. Das IR-Spektrum ist sehr linienreich. Vermessen wurden 386 s (ν SiSi), 492 s, 629 m (ν_s SiC₂), 654 m (ν_s SiC₂), 678 m (ν_{as} SiC₂), 770 st, 810 st (ρ CH₃), 1050 st (ν NC), 1160 m (δ NH), 1250 st (δ_s CH₃Si), 1380 m, 1410 m, 1435 m, 1450 st, 1465 st, 1590 s (δ NH), 2770 st, 2850 st, 2815 st (ν CHN), 2900 st (ν CHSi), 2950 st, 2990 st, 3280 m (ν NH).

⁹ R. E. Bailey und R. West, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5369 (1964).

¹⁰ M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima und K. Shiina, J. org. Chem. **21**, 1264 (1956).

Tabelle 1. Physikalische Meßwerte der Hydrazinosilane I—VIII

Lfd. Nr.	R	R'	Sdp. °C	Torr	n_D^{20}	D_4^{20}	MR_L ber.	MR_L gef.	MR_E ber.	MR_E gef.
<i>Bis-(hydrazino)-dimethylsilane (CH₃)₂Si(NHNRR')₂</i>										
I*	CH ₃	CH ₃	53—55	13	1,4301	0,8513	53,33	53,34	255,72	252,18
II**	C ₆ H ₅	H								
<i>Alkylamino-N,N-dimethylhydrazino-dimethylsilane RR'N—Si(CH₃)₂—NHN(CH₃)₂</i>										
III	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	89	13	1,4351	0,8386	68,10	67,67	314,05	312,02
IV	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₂ CH	83	12	1,4370	0,8436	68,22	67,51	314,41	312,43
V	C ₆ H ₁₁	H	104—106	12	1,4540	0,8868	65,82	65,78	316,80	313,21
<i>1,2-Bis-(N,N-dimethylhydrazino)-tetramethyläsilan (CH₃)₂NNH—Si(CH₃)₂—NHN(CH₃)₂</i>										
VI***			87—89	14	1,4507	0,8529	74,49	75,68	345,70	340,19
<i>Hydrazino-trisopropoxy-silane [(CH₃)₂CHO]₃Si—NHNRR'</i>										
VII	CH ₃	CH ₃	46—48	1	1,3980	0,9002	71,94	70,89	375,03	372,03
VIII	C ₆ H ₅	H	104—110	1—2	1,4493	0,9692	86,67	86,51	457,54	452,91

* Nach Z. I. Sergeev, *Sin-chan Tszjan* und D. D. Tsitovich, J. allgem. Chem. (UdSSR) **30**, 694 (1960); Chem. Abstr. **54**, 24349d (1960) besitzt das auf anderem Wege dargestellte I n_D^{20} 1,4298 und D_4^{20} 0,8504

** Schmp. 56—58° C

*** Schmp. —26° C

Tabelle 2. Versuchsdaten zur Darstellung der Hydrazinosilane I—V

R	R'	ingesetzt		R	R'	RR'NNH ₂		Mol	[RR'NNH ₂]Cl		erhalten [RR'NH ₂]Cl		Nr.	Hydrazinosilan					
		g	Mol			g	Mol		g	%	g	%		g	Mol	%			
C ₂ H ₅	30	0,184	0,37	CH ₃	CH ₃	22	0,37			19,8*	98	I	24,4	0,13	72				
C ₂ H ₅	20	0,121	0,24	C ₆ H ₅	H	26	0,24			12,2**	93	II							
C ₃ H ₇	26,3	0,136	0,27	CH ₃	CH ₃	16	0,27	24,7	96			III	23,1	0,11	78				
(CH ₃) ₂ CH	19,5	0,101	0,20	CH ₃	CH ₃	12	0,20	19,2	99			IV	19,4	0,09	89				
C ₆ H ₁₁	H	37,4	0,195	CH ₃	CH ₃	23,6	0,39	ber. 26,4 g* gef. 23,0 g**5	ber. 18,6 g*4			V	12,9	0,06	30				
										** %Cl ber. 22,3	** %Cl ber. 20,4					I	14,0	0,08	40

*1 %Cl ber. 32,2, gef. 31,5 ** %Cl ber. 32,2, gef. 31,1 ** %Cl ber. 22,3 ** %Cl ber. 20,4 ** %Cl gef. 24,4

Tabelle 3. Analysendaten der Hydrazinosilane I—VIII

Lfd. Nr.	Summenformel	Molgew.		%C		%H		%N		%Si	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	C ₆ H ₂₀ N ₃ Si	176,3	178	40,86	40,56	11,43	11,52	31,79	31,31	15,92	15,81
II	C ₁₄ H ₂₀ N ₄ Si	272,4	269	61,71	60,52	7,40	7,50	20,57	20,23	10,32	10,72
III	C ₁₀ H ₂₇ N ₃ Si	217,4	220	55,23	54,95	12,52	12,67	19,33	19,08	12,92	12,86
IV	C ₁₀ H ₂₇ N ₃ Si	217,4	222	55,23	55,01	12,52	12,63	19,33	19,10	12,92	13,00
V	C ₁₀ H ₂₅ N ₃ Si	215,4	217	55,76	55,49	11,70	11,71	19,50	19,80	13,04	12,90
VI	C ₈ H ₂₆ N ₃ Si ₂	234,5	203	40,98	39,03 (?)	11,18	10,47	23,90	23,45	23,93	24,38
VII	C ₁₁ H ₂₈ N ₂ O ₃ Si	264,4	271	49,98	50,90 (?)	10,68	10,83	10,60	10,43	10,62	10,04
VIII	C ₁₅ H ₂₈ N ₂ O ₃ Si	312,5	313	57,67	58,43	9,03	9,68	8,96	8,77	8,99	8,70

Reaktion von Triisopropoxychlorsilan mit substituierten Hydrazinen über deren Lithium-Salze

Es wurden 0,2 Mol Triisopropoxychlorsilan langsam zu einer Lösung von 0,2 Mol LiHNRR' (aus $\text{RR}'\text{NNH}_2$ und Butyllithium; $\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_3$ und $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{H}$) in PÄ zugetropft, der PÄ abdestilliert und dann mit Benzol 3 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren des LiCl und Vertreiben des Benzols ergab die fraktionierte Vakuumdestillation 35% an VII bzw. 65% an VIII. Physikal. Daten s. Tab. 1, Analysen Tab. 3. Das gelblich-ölige Phenylhydrazino-Derivat VIII verfärbt sich am Licht rasch nach Rot.

Unser Dank gilt Herrn Dr. C. Krüger, Cambridge (Mass.), für die Aufnahme des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums.