

Über die isomeren 1,1- und 1,2-Bis-(trimethylsilyl)-hydrazine (Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen 57. Mitt.^{1,2})

Von

U. Wannagat, F. Höfler und H. Bürger

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 23. Oktober 1965)

Während die Umsetzung von Hydrazin mit Trimethylchlorosilan bei 20° nur zu 1,2-Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin (I a) führt, ergibt die gleiche Umsetzung in siedenden Lösungsmitteln ein Gemisch des ersteren mit dem isomeren 1,1-Derivat (I b). I a und I b konnten durch präparative Gaschromatographie getrennt und in ihren physikalischen Daten charakterisiert werden. Ihre Strukturen wurden über IR- und Ramanspektren erkannt. Die Umlagerung von I a zu I b ist nicht allein thermischer Natur, sondern an die Gegenwart von Ammonium- bzw. Hydrazinium-Ionen geknüpft.

Whereas the reaction of hydrazine with trimethylchlorosilane at room temperature results only in the formation of 1.2-bis(trimethylsilyl)hydrazine (I a), the same reaction in boiling solvents leads to a mixture of I a and the isomeric 1.1-derivative (I b). Both could be separated by preparative gas chromatography. Their structure may be derived from infrared and Raman spectra. The properties are to be seen on table 1. The transformation of I a to I b needs the attendance of ammonium- or hydrazinium ions. The pure compounds are stable at higher temperatures.

1. Problemstellung

1957 erhielten *Wannagat* und *Liehr*^{3,4} bei der Umsetzung von Hydrazin mit Trimethylchlorosilan in benzolischer Lösung eine flüssige Verbindung,

* R bedeutet in dieser Abhandlung stets CH₃.

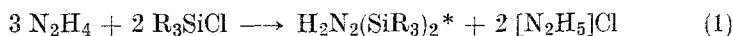
¹ 56. Mitt.: *U. Wannagat*, J. pure appl. Chem. (im Druck).

² Zugleich 8. Mitt. über Silicium—Hydrazin-Verbindungen; 7. Mitt. vgl. *U. Wannagat*, *G. Schreiner*, *O. Brandstätter* und *M. Peach*, Mh. Chem. **96**, 1903 (1965).

³ *U. Wannagat* und *W. Liehr*, Angew. Chem. **69**, 783 (1957).

⁴ *U. Wannagat* und *W. Liehr*, Z. anorg. allgem. Chem. **297**, 129 (1958).

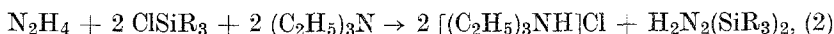
die sich den Analysen nach als zweifach trimethylsilyl-substituiertes Hydrazin (I) erwies:



Alle Versuche, durch geänderte stöchiometrische Verhältnisse ein mono-silylsubstituiertes Produkt abzufangen, scheiterten ebenso wie die Versuche, in Gegenwart von Protonenfängern — wie überschüssigem Hydrazin oder Pyridin — und selbst unter verschärften Reaktionsbedingungen eine dritte Trimethylsilylgruppe einzubauen. Dies gelang erst nach vorangehender Metallierung⁵. Da sowohl $\text{H}_2\bar{\text{N}}-\bar{\text{N}}\text{H}_2$ als auch $\text{R}_3\text{Si}-\bar{\text{N}}\text{H}-\bar{\text{N}}\text{H}_2$ offensichtlich leicht mit ClSiR_3 reagierten, für die Reaktionsbereitschaft also freie $-\bar{\text{N}}\text{H}_2$ -Gruppen notwendig erschienen, wurde die Konstitution des zweifach silylsubstituierten, nicht mehr mit ClSiR_3 reagierenden Hydrazins (I) zu $\text{R}_3\text{Si}-\text{NH}-\bar{\text{N}}\text{H}-\text{SiR}_3$ (I a) festgelegt. Eine Konstitution $(\text{R}_3\text{Si})_2\bar{\text{N}}-\bar{\text{N}}\text{H}_2$ (I b) war auch aus anderen Gründen unwahrscheinlich. Eine viel später durchgeführte Aufnahme des Ultrarotspektrums von I ergab ein überraschend bandenreiches Spektrum. Vor allem machte eine Bande bei 1000 cm^{-1} Kopfzerbrechen: sie konnte nur einer $\nu_{\text{as}} \text{SiNSi}$ -Schwingung (wie etwa in I b) zugeordnet werden, lag allerdings entscheidend höher als die entsprechende Bande des Hexamethyldisilazans, $\text{R}_3\text{Si}-\text{NH}-\text{SiR}_3$, bei 935 cm^{-1} . Aber erst, nachdem *Newlands*⁶ uns freundlicherweise mitteilte, daß das Produkt I im *NMR*-Spektrum zwei nahe beieinander liegender Signale zeige, und nachdem *West*⁷ feststellte, daß nach zweifacher Metallierung von I und anschließender Methylierung *NMR*-spektroskopisch zwei verschiedene, offensichtlich nach $\text{H}_2\text{N}_2(\text{SiR}_3)_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{N}_2(\text{SiR}_3)_2 \rightarrow \text{R}_2\text{N}-\text{N}(\text{SiR}_3)_2$ und $\text{R}_3\text{Si}-\text{NR}-\text{NR}-\text{SiR}_3$ entstandene Derivate zu unterscheiden waren, griffen wir das Problem des zweifach silylsubstituierten Hydrazins wieder auf, um vor allem von der IR- und Ramanspektroskopischen Seite her die Frage nach den möglichen Isomeren zu lösen.

2. Darstellung und gaschromatographische Trennung

Die Darstellung von I erfolgte nach Gl. (1) oder auch unter Zugabe von Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor nach



⁵ U. Wannagat und H. Niederprüm, *Angew. Chem.* **71**, 574 (1959); *Z. anorg. allgem. Chem.* **310**, 32 (1961).

⁶ M. J. Newlands, Manchester, private Mitteilung.

⁷ R. E. Bailey und R. West, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 5369 (1964).

doch brachte diese Variation keine wesentlichen Fortschritte, da die Basizitätsunterschiede zwischen N_2H_4 und $(C_2H_5)_3N$ nicht sehr ausgeprägt sind und neben $[(C_2H_5)_3NH]Cl$ auch $[N_2H_5]Cl$ im Rückstand vorlag.

Weitgehend wasserfr. NH_2-NH_2 wurde in Petroläther ($P\ddot{A}$) vorgelegt, die entsprechende Menge R_3SiCl (evtl. im Gemisch mit Triäthylamin) zutropft, die Reaktionsmischung schließlich mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der nach Erkalten filtrierte Chloridniederschlag wurde mehrfach mit $P\ddot{A}$ gewaschen, das Lösungsmittel vom Filtrat abdestilliert, der Rückstand schließlich im Vak. destilliert. Das Isomerengemisch I fiel hierbei in 70—75% Ausb. an. Es zeigte, wie bereits beschrieben^{3, 4}, einen etwas schleifenden Siedepunkt von ca. 50° bei 18 Torr und ca. 70° bei 40 Torr, einen Brechungsindex um 1,4220—1,4240, eine Dichte um 0,8165, eine starke IR-Bande bei 1010 cm^{-1} und zwei Signale im NMR -Spektrum bei τ 9,93 und 9,99, schließlich zwei Hauptpeaks im analytischen Gaschromatogramm neben zwei kleineren Vorpeaks (vermutlich von Hexamethyldisiloxan und Hydrazin).

Das Isomerengemisch ließ sich mit einem präparativen Gaschromatographen (Aerograph Autoprep A-700 Wilkens, Säule Apiezon L/Chromosorb W 10' \times $\frac{3}{8}$ " , Säulentemp. 170° C, Trägergas: 200 ml/Min. H_2 , Aufgabe 0,3—0,4 ml) in zwei Fraktionen zerlegen, von denen wir je 5—10 ml isolieren konnten. Da die beiden Hauptpeaks ziemlich nahe beisammen lagen, wurden diese beiden Fraktionen, deren NMR -Spektren jeweils die Anwesenheit geringer Mengen des anderen Partners anzeigten, erneut der gaschromatographischen Trennung unter jeweiligem Verwerfen der ersten und letzten Anteile unterzogen.

Das Isomerenverhältnis schwankte dabei bei verschiedenen hergestellten Proben I, vornehmlich in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer, zwischen Anteilen von 75% Ia/25% Ib und 55% Ia/45% Ib, wie man sie übereinstimmend aus den Verhältnissen der NMR -Signale, der gaschromatographischen Peaks, der IR-spektroskopischen Daten wie auch dem Brechungsindex des Gemisches abschätzen kann.

Läßt man zu 110 g R_3SiCl und 100 g Triäthylamin in 500 ml $P\ddot{A}$ unter starkem Rühren 16,3 g wasserfr. Hydrazin langsam zutropfen und rührt noch 13 Stdn. bei Raumtemp. nach, filtrierte den Niederschlag von $[(C_2H_5)_3NH]Cl$ und $[N_2H_5]Cl$ (58 g; uneinheitlich, noch mit N_2H_4 durchsetzt) ab, engt das Filtrat im Vak., ohne zu erwärmen, ein, filtrierte erneut und destilliert schließlich, so lassen sich 30 g (35%) eines Produktes vom Sdp.₁₁ 43—45° erhalten. Dieses ist dem Gaschromatogramm, dem IR-Spektrum und dem Brechungsindex nach (n_D^{20} 1,4210) nahezu reines 1,2-Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin.

Da die Ausbeuten bei einer Reaktionsführung bei 20° nur unbefriedigend sind und der Chloridniederschlag Ausgangs- wie Endmaterial einschließt, wurden die Reaktion und das Nachrühren früher^{3, 4} in siedendem Benzol durchgeführt. Hierbei erfolgt aber, wie aus Kap. 5 zu ersehen ist, eine teilweise Umlagerung des 1,2- in das 1,1-Isomere. Mit den damals zur Verfügung stehenden physikalischen Möglichkeiten gelang es nicht, die beiden in allen Eigenschaften sehr ähnlichen Isomeren nebeneinander zu erkennen.

3. Physikalische Eigenschaften der beiden Isomeren

Schmelzpunkte, Siedepunkte, Dampfdruckkurven, molare Verdampfungsenthalpien, *Trouton*-konstanten, Brechungsindices, Dichten und Molrefraktionen [samt ihren berechneten Werten nach *Lorentz/Lorenz* (MR_L) und nach *Eisenlohr* (MR_E)] sind in Tab. 1 niedergelegt. Die Dampfdruckmessungen, deren Ergebnisse aus Tab. 2 ersehen werden können, wurden in einem Kölbchen mit angeschlossenen Manometer durchgeführt, wobei die gesamte Apparatur innerhalb eines größeren Kolbens in den Dämpfen verschieden siedender Flüssigkeiten thermisch konstant gehalten wurde.

Tabelle 1. Physikalische Meßwerte der beiden Bis-(trimethylsilyl)-hydrazine

	$R_3Si-NH-NH-SiR_3$ (Ia)	$\begin{matrix} R_3Si \\ \\ N-NH_2 \\ \\ R_3Si \end{matrix}$ (Ib)
Schmelzpunkt	$-64 \pm 1^\circ$	$-61 \pm 1^\circ$
Siedepunkt	149° (731 Torr)	158° (733 Torr)
Dampfdruckkurve $\log p$ [Torr]	7,93 — 2128/ T	7,72 — 2083/ T
Verdampfungsenthalpie	9,73 kcal/Mol	9,53 kcal/Mol
<i>Trouton</i> -konstante	23,1 Cl	22,1 Cl
n_D^{20}	1,4205	1,4295
D_4^{20}	0,8117	0,8348
Molrefraktion		
MR_L	gef. 55,06 ber. 55,41	54,54 55,41
MR_E	gef. 250,6 ber. 253,6	252,2 253,6
τ (SiCH ₃) in ppm	9,99	9,93

Tabelle 2. Dampfdruckkurven der beiden Bis-(trimethylsilyl)-hydrazine

$R_3Si-NH-NH-SiR_3$				$(R_3Si)_2N-NH_2$			
t °C	p Torr	t °C	p Torr	t °C	p Torr	t °C	p Torr
17	4	65	43	17	3,5	65	37
23	5	80	79	23	4,5	80	64
35	10	100	171	35	9	100	140
55	28	149	731	55	24	158	733

Es bestätigt sich, daß die beiden reinen Isomeren im Wasserstrahlvakuum nahezu gleiche Siedepunkte besitzen; sie konnten deshalb 1957/1958 auch durch Drehbandkolonnen nicht getrennt werden. Beide Isomere sind kaum assoziiert; die freien Elektronenpaare an den N-Atomen müssen durch ($p \rightarrow d$) π -Bindungen zu den Si-Atomen gegen die Ausbildung von Wasserstoffbrücken weitgehend blockiert sein. Der früher angegebene^{3, 4} „Schmelzpunkt“ von $< -137^\circ$ zeigt, daß das Isomeren-

gemisch nur schwer zum Kristallisieren zu bringen ist. Erstaunlich bleibt, daß auch die Schmelzpunkte beider Isomeren nahezu gleich sind.

4. Molekülspektren

Die Ultrarotspektren der Isomeren wurden mit einem Perkin-Elmer 221-Spektrographen im Gitter/NaCl/CsBr-Bereich, einem Beckman IR 10-Spektrophotometer (3 Gitter) im Bereich $4000-250\text{ cm}^{-1}$ sowie einem Beckman IR 11-Spektrophotometer (4 Gitter) im Bereich $800-33\text{ cm}^{-1}$ kapillar und mit Abstandsänderungen bis zu 1 mm zwischen NaCl-, CsBr- und Polyäthylenfenstern aufgenommen.

Die Raman-Spektren lieferte uns ein selbstregistrierendes Cary 81-Gerät mit 7 mm Raman-Flüssigkeitsrohren; notwendige Polarisationsmessungen wurden mit Hilfe orthogonal polarisierter Polaroidfolien durchgeführt. Die vermessenen Banden und ihre Zuordnung sind aus Tab. 3 zu ersehen. Die Zuverlässigkeit der Messungen beträgt $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ für die IR- und $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ für mittlere bis starke Banden der Raman-Spektren.

Aus den Molekülspektren lassen sich die beiden Isomeren einwandfrei identifizieren. Es handelt sich nicht um Stereo-, sondern um Struktur-Isomere. Für die asymmetrische Struktur eines 1,1-Bis-(trimethylsilyl)-hydrazins in I b sprechen die ν_{as} und ν_{s} NH_2 -, die δ NH_2 -, die starke IR ν_{as} SiNSi-Bande bei 1005 cm^{-1} und die starke Raman ν_{s} SiNSi-Bande bei 490 cm^{-1} , während alle Banden in I a mit der symmetrischen Struktur des 1,2-Bis-(trimethylsilyl)-hydrazins in Einklang sind.

Im asymmetrischen $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NNH}_2$ (I b) sind die inneren Schwingungen der Trimethylsilylgruppe (ρ CH_3 , $\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$, ρ SiC_3) wie im $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ oder $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ aufgespalten. Diese Aufspaltung tritt in der symmetrischen Form I a, wie erwartet, nicht auf.

Das bei $700-900\text{ cm}^{-1}$ vermutete δ NH von I a ist möglicherweise durch andere starke Schwingungen maskiert. Die in I a fehlende ν_{s} SiC_3 -Bande des Raman-Spektrums ist auch in der verwandten Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nicht vorhanden und dort nur im IR-Spektrum schwach bei 629 cm^{-1} ausgeprägt.

Das Fehlen der ν NN-Bande im Raman-Spektrum von I a legt nahe, daß keine *trans*-Struktur, sondern sehr wahrscheinlich gegeneinander verdrehte >N -Gruppen, vielleicht sogar eine *cis*-Anordnung vorliegt.

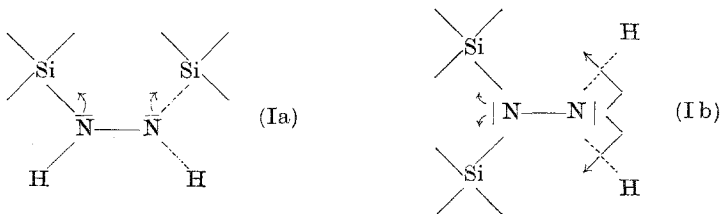
Die hohe Lage der ν_{as} SiNSi in I b wie auch die starke Aufspaltung der ν_{as} SiNSi/ ν_{s} SiNSi-Banden ($1005/490\text{ cm}^{-1}$) deutet auf eine sehr hohe Spreizung des SiNSi-Winkels, wahrscheinlich weit über die üblichen 130 bis 135° hinaus.

Die Protonenresonanzspektren von I a und I b wurden von einem Varian A 60-NMR-Gerät in Cyclohexan bzw. CCl_4 -Lösung (ca. $10-15\text{ proz.}$) mit Tetramethylsilan oder Cyclohexan als innerem Standard aufgenommen. Es ergaben sich chemische Verschiebungen τ für SiCH_3 bei $9,99$ in I a und

Tabelle 3. Schwingungsspektren der beiden Bis-[trimethylsilyl]-hydrazine

Zuordnung	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (Ia)		$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ N—N ^H $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ (Ib)	
	IR	Raman	IR	Raman
ν NH	3348 s	3345 mp		
ν_{as} NH ₂			3350 s	3352 s
ν_{s} NH ₂			3270 ss	3275 mp
			3205 ss	
ν_{as} CH ₃	2962 st	2960 sst	2958 st	2962 sst
ν_{s} CH ₃	2905 s	2900 sstp	2901 m	2905 sstp
δ NH ₂			1575 m	1580 ss
	1440 ssSch		1440 ss	
δ_{as} CH ₃	1395 m	1410 m	1395 s	1417 m
δ_{s} CH ₃	1248 sst	1255 s	1248 sst	1252 s
ν NN	1060 st		1060 st	1075 ss
ν_{as} SiNSi			1005 sst	1010 ss
ν SiN o. p.	875 sst	890 ss		
			890 sst	
ρ_{as} CH ₃	840 sst	845 s	838 sst	838 s
		780 ss	760 st	
ρ_{s} CH ₃	750 m	750 ss	752 st	750 ss
ν_{as} SiC ₃	685 m	690 st	680 m	689 st
ν_{s} SiC ₃ i. p.	615 s		647 ss	655 sstp
ν_{s} SiC ₃ o. p.			617 m	615 ss
ν SiN i. p.	606 s	611 sstp		
ν_{s} SiNSi			478 m	490 sstp
ρ SiC ₃	330 s	328 ss	345 st	340 ss
			315 st	
δ_{as} SiC ₃	250 m		245 m	
δ_{s} SiC ₃		215 st		225 st
δ SiNSi				190 st
δ SiNN		192 st		
i. p. und o. p.		130 s		

bei 9,93 in I b (beide $\pm 0,01$), für NH (mit nur schwachen und nicht scharfen Signalen) bei 7,8 in I a und bei 7,4 ppm. für I b. Die Kopplungskonstanten $J^{13\text{C}}-\text{H}$ betragen 117 Hz in I a und 116,5 Hz in I b.



Bailey und West⁷ ordneten das Signal bei $\tau = 9,99$ dem 1,1-, das bei 9,93 dem 1,2-Isomeren zu. Unsere Werte stammen aus verschiedenen Ansätzen und

Messungen (in Cambridge und Marburg) und dürften eine Verwechslung weitgehend ausschließen.

5. Versuche zur Umwandlung der beiden Isomeren ineinander

Da die Umsetzung von Hydrazin mit Trimethylchlorsilan bei 20° nur zum 1,2-, in siedenden Lösungsmitteln zum Gemisch des 1,2- mit dem 1,1-Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin führte, interessierte uns die Bildung des 1,1- aus dem 1,2-Isomeren.

Erhitzt man beide Isomere in reiner Form 72 Stdn. lang in einer Ampulle auf 120°, so ist keinerlei Umwandlung ineinander zu beobachten. Auch bei der Isolierung der Isomeren im Gaschromatographen bei 170° war keine thermische Umlagerung zu erkennen. Läßt man das symmetrische 1,2-Isomere mehrere Stdn. bei 100° über Hydraziniumchlorid, $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$, stehen, so lagert es sich teilweise in das 1,1-Isomere um. Der Vorgang scheint aber komplizierterer Natur zu sein, da auch $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und freies N_2H_4 hierbei entstehen.

24stdg. Erwärmen auf 100° über Triäthylammoniumchlorid läßt das symmetrische 1,2-Isomere weitgehend unverändert, das 1,1-Isomere lagert sich jedoch unter diesen Bedingungen in ein Gemisch von I a und I b um.

Erwärmt man 45 Stdn. auf 120°, so liegt, vom 1,2-Isomeren ausgehend, ein Gemisch von 15% des 1,1- und von 85% des 1,2-Isomeren vor, während das reine 1,1-Isomere sich in dieser Zeit zu einem Gemisch von 60% des 1,2- und 40% des 1,1-Isomeren umlagert.

Die angeführten Versuche lassen erkennen, daß beide Isomeren bis zu ihrem Siedepunkt thermisch stabil sind. In Gegenwart von Onium-Salzen wie N_2H_5^+ oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$ lagern sie sich oberhalb 100° ineinander um, wobei das symmetrische 1,2-Isomere als das wesentlich beständigere erscheint.

Die Anteile des 1,1-Isomeren (I b) im Produkt I sind in der Regel größer (bis zu 45%), als es die Umlagerungsversuche erkennen lassen. Hierfür könnte das Lösungsmittel verantwortlich sein, indem es größere Mengen des Oniumsalzes an der Umlagerung teilnehmen läßt, vielleicht auch werden die Weichen bereits von Mono-[trimethylsilyl]-hydrazin als Zwischenprodukt der Darstellung bei etwas erhöhter Temperatur günstiger zum 1,1-Isomeren hin gestellt.

Entscheidender noch ist die Frage, warum sich das asymmetrische 1,1-Isomere im Gemisch nicht durch chemische Reaktionen erkennen ließ, warum es z. B. nicht mit ClSiR_3 und Pyridin zum dreifach silylsubstituierten Hydrazin weiterreagierte, da keine sterischen Hinderungen ein solches Derivat verbieten und eine freie NH_2 -Gruppe sogar leicht umzusetzen sein sollte.

Im 1,2-Isomeren sind die beiden freien N-Elektronenpaare durch ($p \rightarrow d$) π -Bindung für weitere Silylierungen blockiert (vgl. S. 2043). Dies muß also auch im 1,1-Isomeren I b der Fall sein. Offensichtlich kann das freie Elektronenpaar der NH_2 -Gruppe bei sp^2 -hybridisiertem Stickstoff

als π -Elektronenpaar, senkrecht zum Orbital des π -Elektronenpaares der Si_2N -Gruppe stehend, bei weiter Aufspreizung des SiNSi -Winkels ebenfalls mit d -Orbitalen der beiden Si-Atome überlappen und somit für weitere Reaktionen ausgeschaltet sein. Ähnliche Verhältnisse hatten wir bereits früher beim 1,1-Diphenylhydrazin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NNH}_2$, kennengelernt⁵: auch hier ließ sich die freie NH_2 -Gruppe erst nach vorangehender Metallierung substituieren, und Phenyl- wie Trimethylsilylgruppen erwiesen sich immer wieder als sehr nahe verwandt in ihrem Einfluß auf ein benachbartes freies N-Elektronenpaar.

Unser Dank gilt dem Österreichischen Forschungsrat für die Unterstützung mit Sachmitteln und den Herren Dr. *P. Geymayer* und Dr. *J. Schraml* von der Harvard Universität, Cambridge (Mass.), wie Dr. *O. Scherer* von der Universität Marburg für die Aufnahme der *NMR*-Spektren.