

# Über die Trimethylsilylderivate des Methylhydrazins. Trimethyl-trimethylsilyl-hydrazin

(Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,  
63. Mitt.<sup>1, 2)</sup>)

Von

**F. Höfler<sup>3</sup> und U. Wannagat**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Braunschweig

(Eingegangen am 28. Juli 1966)

Im Methylhydrazin ließen sich die H-Atome in Stellung 2, in 1 und 2 bzw. in 2 und 2 sowie in 1,2,2 durch Trimethylsilylgruppen substituieren. Ebenso wurde das unbekannte Trimethylsilyl-trimethyl-hydrazin dargestellt. Die physikalischen Daten dieser Verbindungen (**1** bis **4**) wurden vermessen (Tab. 1), ihre Struktur durch IR-, Raman- und NMR-Spektren festgelegt.

The H-atoms of methylhydrazine could be substituted in position 2, in 1 and 2 or in 2 and 2 respectively as well as in 1,2,2 by trimethylsilyl groups. The formerly unknown trimethyl-trimethylsilyl-hydrazine was prepared in the same way. The physical data of these compounds **1—4** are given in table 1. Their infrared, raman and nmr spectra (tables 3—5) fixed the proposed structures.

Ein monotrimethylsilylsubstituiertes Methylhydrazin (**1**) wurde erstmals von *Wannagat* und *Liehr*<sup>4</sup> beschrieben. Sie ordneten ihm aus Analogieschlüssen zu anderen silylsubstituierten Hydrazinen die Struktur eines 1-Methyl-2-trimethylsilyl-hydrazins (**1 a**) zu. *Jensen* und Mitarbeiter<sup>5</sup> glaubten dagegen an Hand der Tatsache, daß Methylgruppen einen stär-

<sup>1</sup> 62. Mitt.: *U. Wannagat* und *O. Brandstätter*, Mh. Chem. **97**, 1352 (1966)

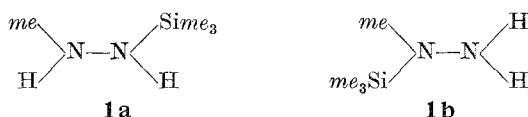
<sup>2</sup> Zugleich 12. Mitt. über Silicium—Hydrazin-Verbindungen: 11. Mitt.: *U. Wannagat* und *F. Höfler*, Mh. Chem. **97**, 1157 (1966).

<sup>3</sup> Auszüge aus der Dissertation *F. Höfler*, Techn. Hochschule Graz 1966.

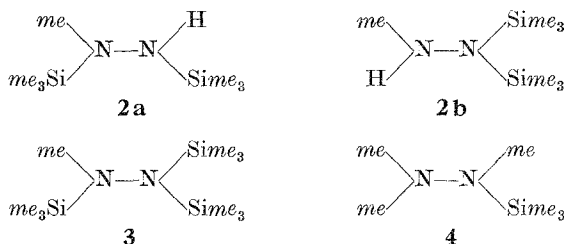
<sup>4</sup> *U. Wannagat* und *W. Liehr*, Z. anorg. allgem. Chem. **299**, 341 (1959).

<sup>5</sup> *K. A. Jensen*, *A. Holm*, *B. Kägi* und *C. T. Pedersen*, Acta chem. scand. **19**, 772 (1965).

keren Elektronendruck als H-Atome auf die Bindung mit Hydrazin-N-Atomen ausüben, eine bevorzugte Substitution der Trimethylsilylgruppe in Nachbarstellung zur Methylgruppe annehmen und für **1** die Struktur eines 1-Methyl-1-trimethylsilylhydrazins (**1 b**) durch IR- und NMR-Untersuchungen sowie durch Reaktionen mit Methylisothiocyanat und Carbamoylchlorid auch beweisen zu können.



Im Rahmen unserer erweiterten Untersuchungen an silylsubstituierten Hydrazinen, vor allem ihrer Isomerisierungen<sup>2, 6</sup>, griffen wir das Problem der Struktur von **1** wieder auf. Dabei gelang es uns, unsere frühere Anschauung über die Struktur von **1** als **1 a** zu bestätigen, neben dem bereits früher<sup>4, 5</sup> beschriebenen 1,2-Bis-[trimethylsilyl]-1-methylhydrazin (**2 a**) erstmalig auch die isomere 2,2-Bis-[trimethylsilyl]-verbindung (**2 b**) sowie das Tris-[trimethylsilyl]-methylhydrazin (**3**) herzustellen und die Reihe der silylsubstituierten Methylhydrazine durch die Synthese des Trimethylsilyl-trimethylhydrazins (**4**) auszubauen.



Zur Darstellung der Trimethylsilyl-methylhydrazine **1** bis **4**

2-Trimethylsilyl-1-methylhydrazin (**1 a**) bildet sich leicht durch direkte Umsetzung von Methylhydrazin mit Trimethylchlorsilan in Äther nach  $me_3SiCl + 2 meNHNH_2 \longrightarrow [meNHNH_3]Cl + meNH-NHSime_3$  (**1 a**). (1)

Verwendung von überschüssigem Trimethylchlorsilan führt zu 1,2-Bis-[trimethylsilyl]-1-methylhydrazin (**2 a**)

$2 me_3SiCl + 3 meNHNH_2 \longrightarrow 2 [meNHNH_3]Cl + \begin{array}{c} me \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{me}_3\text{Si} \end{array} - \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{Sime}_3 \end{array}$  (**2 a**). (2)

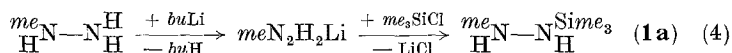
**2 a** bildet sich stets auch, wie schon früher beobachtet<sup>4, 5</sup>, bei der Destillation von **1 a** unter Normaldruck:



<sup>6</sup> U. Wannagat, F. Höfler und H. Bürger, Mh. Chem. **96**, 2038 (1965).

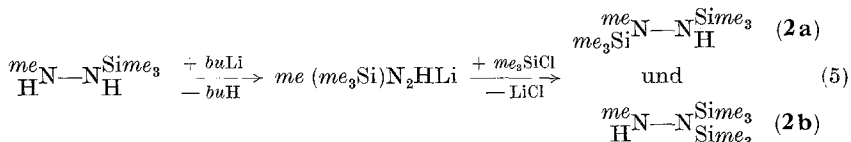
So zeigte die Aufarbeitung von **1a** durch Destillation, wobei sich ein Siedebereich von 98—125° ergab, und anschließende gaschromatographische Analyse das Vorliegen von etwa 60% **1a** und 40% **2a**. Eine solche Dismutierung nach (3) ist auch bei der Reinigung von **1a** im präparativen Gaschromatographen bei 95° Säulentemperatur, aber nicht mehr bei 75° zu beobachten, wiewohl selbst bei Raumtemperatur noch eine sehr langsame Kondensation von **1a** — nach (3) — zu erfolgen scheint.

Das isomere **1b** konnten wir bei all diesen Versuchen nicht beobachten. Auch die Metallierung von Methylhydrazin mit Butyllithium und nachfolgende Umsetzung mit Trimethylchlorsilan führte nur zu praktisch reinem **1a**. Ein kleiner Nebenpeak im Gaschromatogramm ließ sich nicht identifizieren.

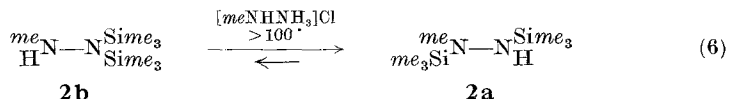


Eine Umlagerung von **1a** in **1b** wurde ebenfalls nicht beobachtet. Allen Versuchen zu einer Isomerisierung wich **1a** im wesentlichen über Gleichung (3) aus.

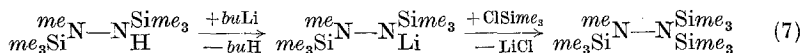
Erhitzt man dagegen **2a** mehrere Stunden über Methylhydraziniumchlorid auf 100°, so tritt teilweise eine rückläufige Reaktion zu **1a** ein, daneben findet sich aber zu etwa 15% eine Substanz, deren molekülspektroskopische und gaschromatographische Daten auf das Isomere **2b** hinweisen. Dieses 2,2-Bis-[trimethylsilyl]-1-methylhydrazin entsteht in größeren Mengen — neben **2a** — bei der Metallierung von **1a** und nachfolgenden Umsetzung mit Trimethylchlorsilan (**2a** : **2b** = ca. 17 : 10).



Bei 14stdg. Erhitzen über [meNHNH<sub>3</sub>]Cl lagert sich **2b** zu einem großen Teil in **2a** um; nach gaschromatographischer Trennung lagen 55% **2a** und 45% **2b** vor

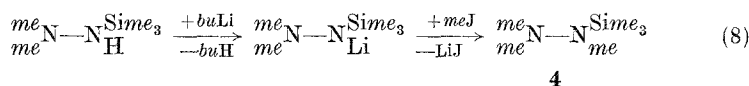


Tris-[trimethylsilyl]-methylhydrazin (**3**) erhält man durch Metallierung von **2a** und nachfolgende Umsetzung mit Trimethylchlorsilan



Die Darstellung von Trimethylsilyl-trimethylhydrazin (**4**) gelang über die Metallierung des 2-Trimethylsilyl-1,1-dimethylhydrazins<sup>6</sup> und die

weitere Umsetzung mit Methyljodid, allerdings mit nicht sehr befriedigenden Ausbeuten:



4

### Physikalische Daten, Eigenschaften, Analysen

Einige physikalische Daten der Verbindungen **1** bis **4**, wie Schmelz- und Siedepunkte, Brechungsindices, Dichten und Molrefraktionen nach *Lorenz—Lorentz* ( $MR_L$ ) und *Eisenlohr* ( $MR_E$ ), sind in Tab. 1 aufgeführt. Sie wurden an Präparaten vermessen, die gaschromatographisch getrennt waren oder sich zumindestens als gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch rein erwiesen hatten. Die Schmelzpunkte bei tieferen Temperaturen sind fehlender genauer Meßgeräte wegen mit einer geringen Unsicherheit behaftet. Auffallend ist der hohe Schmelzpunkt des Tris-[trimethylsilyl]-methylhydrazins. Hier liegt Modellen nach ein sehr gedrungenes Molekül vor; — solche kompakt-symmetrischen Molekeln begünstigen in der Regel einen hohen Schmelzpunkt. Ein Tetrakis-[trimethylsilyl]-hydrazin läßt sich mit Kalottenmodellen nicht mehr aufbauen, es ist bisher auch trotz Darstellungsversuchen in den verschiedensten Arbeitskreisen nicht erhalten worden.

Das Trimethylsilyl-methylhydrazin **1a** siedet höher als bisher in der Literatur angegeben. Dies konnten wir vor allem auch einer Extrapolierung der Dampfdruckkurve bei niedrigen Temperaturen entnehmen. Bei Normaldruck beginnt es 10—15° unterhalb des Siedepunktes sich zu zersetzen. Durch gaschromatographische Analyse ließ sich ermitteln, daß Fraktionen bei 110—115° des im Siedebereich von 96 bis 125° destillierenden **1a** allein unverändertes **1a** enthielten.

Mit Ausnahme des festen **3** sind die übrigen Trimethylsilyl-methylhydrazine farblose, kaum hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten. **2a** färbte sich an trockener Luft langsam rosa.

Die Analysen bereiteten in einigen wenigen Fällen bei der N-Bestimmung Schwierigkeiten, doch überzeugten wir uns bei allen Verbindungen durch Oxydation mit  $J_2$  qualitativ vom Vorliegen der N—N-Bindungen. Die Analysendaten sind in Tab. 2 niedergelegt.

### Schwingungs- und Kernresonanzspektren

Zur Aufnahme der Schwingungsspektren wurden gaschromatographisch gereinigte oder mehrfach destillierte, analytisch-gaschromatographisch reine Substanzproben herangezogen. Die Infrarotspektren lieferten ein Perkin-Elmer-221-Gerät und ein Leitz-Infrarotspektrograph (kapillar bzw. wechselnde Schichtdicken der reinen Substanzen oder Lösungen), die Raman-Spektren registrierte ein Cary-81-Gerät (7-mm-Flüssigkeitsküvetten von 1, 2 oder 5 ml Inhalt; Polarisationsmessungen mit verschiedenen polarisierten Polaroidfolien).

Tabelle 1. Physikalische Meßwerte der trimethylsilylsubstituierten Methylhydrazine 1 bis 4

Lfd. Nr.	Name	Schmp. °C	°C	Sdp. Torr	$n_D^{20}$	$D_4^{20}$	MR <sub>L</sub> ber.	MR <sub>L</sub> gef.	MR <sub>E</sub> ber.	MR <sub>E</sub> gef.
1 a	2-Trimethylsilyl-1-methylhydrazin	< — 80	51	92	1,4153	0,7914	37,07	37,44	168,97	167,37
2 a	1,2-Bis-[trimethylsilyl]-1-methylhydrazin	— 70 ± 2	112	742 *	1,4241	0,8133	60,16	59,76	272,84	271,21
2 b	2,2-Bis-[trimethylsilyl]-1-methylhydrazin	— 70 ± 2	73	40 **	1,4320	0,8280	60,16	59,66	272,84	272,71
3	1,2,3-Tris-[trimethylsilyl]-1-methylhydrazin	51	78	40						
4	2-Trimethylsilyl-1,1,2-trimethylhydrazin	— 44 ± 1	105	742	1,4142	0,7845	46,58	46,63	207,47	206,91

\* extrapoliert aus Dampfdruckkurve: 111°/760 Torr; Literaturwerte: 96—97°/760 Torr <sup>14, 5</sup>,  $n_D^{25}$  1,4110 <sup>5</sup>\*\* Literaturwerte: Sdp. 73—74°/40 Torr <sup>14, 5</sup>,  $n_D^{19}$  1,3820 <sup>4</sup>,  $n_D^{25}$  1,4215 <sup>5</sup>,  $D^{19}$  0,7708 <sup>4</sup>

Tabelle 2. Analysenwerte der trimethylsilylsubstituierten Methylhydrazine 1 bis 4

Lfd. Nr.	Summenformel	Molgew. ber.	Molgew. gef.	%C ber.	%C gef.	%H ber.	%H gef.	%Si ber.	%Si gef.	%N ber.	%N gef.
1 a	C <sub>4</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Si	190,44	188	44,15	43,35	11,65	11,38	23,75	23,82	23,69	23,63
2 a	C <sub>7</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	190,44	196	44,15	44,5 *	11,65	11,76	29,49	29,20	14,71	14,71
2 b	C <sub>7</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	262,62	258	45,73	46,10	11,51	11,33	32,09	32,22	10,67	10,16
4	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> Si	146,51	147	49,25	49,47	12,40	12,65	19,20	19,39	19,15	19,05

\* ± 1,3

Die Zuordnungen der aufgefundenen Banden gehen aus Tab. 3 hervor. Bei den Ausgangskomponenten Methylhydrazin und Trimethylhydrazin konnten wir uns zum Vergleich auf die Vermessung der IR- und Raman-spektren von *Axford*<sup>7</sup> und *Pierson*<sup>8</sup> stützen. Die inneren Schwingungen der Trimethylsilylgruppe sind weitgehend lagekonstant. Wie in den Trimethylsilylderivaten der Dimethylhydrazine<sup>9</sup> sind NC- und NN-Schwingungen stark gekoppelt; sie werden in Tab. 3 als „Kettenschwingungen“ bezeichnet.

An Hand der Schwingungsspektren läßt sich eine Entscheidung zwischen den Strukturen **1a** und **1b** treffen. Bei den im NH-Valenzbereich gefundenen IR-Banden bei 3295 cm<sup>-1</sup> (mit langwelliger Schulter bei 3240 cm<sup>-1</sup>) und bei 3190 cm<sup>-1</sup> kann es sich nicht um  $\nu_{as}$  und  $\nu_s$ NH<sub>2</sub> handeln, da  $\nu_s$  im Ramanspektrum polarisiert und intensitätsstärker als  $\nu_{as}$  sein müßte. Die Bande bei 3190 cm<sup>-1</sup> dürfte vielmehr auf H-Brückenschwingungen zurückgehen. Für die Struktur **1a** spricht weiterhin das Auftreten einer für die Gruppierung (N)NH(Si) charakteristischen IR-Deformationsschwingung bei 1359 cm<sup>-1</sup>; die zweite NH-Deformationsschwingung [ $\delta$ (N)NH(C)] liegt bei 1600 cm<sup>-1</sup>. Es handelt sich in diesem Falle nicht, wie von *Jensen*<sup>5</sup> formuliert, um eine  $\delta$ NH<sub>2</sub>-Bande.  $\nu$ SiN tritt als starke polarisierte Ramanlinie bei 593 cm<sup>-1</sup> in Erscheinung.

Für die Struktur **2a** spricht eine  $\delta$ (N)NH(Si) zuzuordnende Absorption bei 1370 cm<sup>-1</sup>.  $\nu$ SiN(C) ist als starke Ramanlinie bei 596 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$ SiN(H) als starke IR-Bande bei 748 cm<sup>-1</sup> zu beobachten.

Im IR-Spektrum von **2b** tritt  $\nu$ NH nur sehr schwach auf, deutlich dagegen im Raman-Spektrum.  $\delta$ (C)NH(N) fehlt überraschenderweise.  $\nu_{as}$ SiNSi- und  $\nu_s$ SiNSi liegen bei 983 und 516 cm<sup>-1</sup>. Die tiefe Lage der  $\nu_s$ SiNSi-Bande deutet wie im 1,1-Bis-[trimethylsilyl]-hydrazin<sup>6</sup> auf eine Aufweitung des SiNSi-Winkels hin.

Die Banden von **3** liegen im erwarteten Bereich. In den Spektren von **4** wird  $\nu$ SiN als starke Raman- und mittelstarke IR-Bande bei 606/601 cm<sup>-1</sup> gefunden. Sie sind durch eine große Zahl von CH<sub>3</sub>-Valenz- und Deformationsschwingungen gekennzeichnet. Die 4 Kettenschwingungen liefern Banden im Bereich von 990—1110 cm<sup>-1</sup>. Wie in *me*<sub>3</sub>SiNH*me* tritt  $\nu_s$ SiC<sub>3</sub> nur sehr schwach auf.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60- bzw. einem Varian HA 100-Gerät an den reinen oder in Cyclohexan gelösten Substanzen gemessen, wobei Cyclohexan auch als innerer Standard diente. Wegen der Unlöslichkeit der trimethylsilylsubstituierten Methylhydrazine in Dimethylsulfoxid war eine genaue Lagebestimmung der NH-Protonensignale<sup>10</sup> in diesem polaren Lösungsmittel nicht möglich.

<sup>7</sup> D. W. E. *Axford*, G. J. *Janz* und K. E. *Russell*, J. Chem. Physics **19**, 704 (1951).

<sup>8</sup> R. H. *Pierson*, A. N. *Fletcher* und E. S. C. *Gantz*, Analyt. Chem. **28**, 1213 (1956).

<sup>9</sup> H. *Bürger* und F. *Höfler*, Mh. Chem. **97**, 984 (1966).

<sup>10</sup> J. F. *Hampton*, C. W. *Lacefield* und J. F. *Hyde*, Inorg. Chem. **4**, 1659 (1965).

Tabelle 3. Infrarot- und Ramanspektren der trime-

Zuordnung	$\overset{me}{H}-N-NH-\overset{Si}{H}e_3$ (1a)		$\overset{me}{me_2Si}-N-NH-\overset{Si}{H}e_3$ (2a)	
	IR	Raman	IR	Raman
$\nu$ NH	{ 3295 m 3230 Sch 3190 ss	{ 3295 m, tp 3240 Sch, tp 3182 ss, tp	3302 m	3305 s
$\nu$ (Si)CH <sub>3</sub>	{ 2962 st 2945 Sch 2900 m	{ 2960 st 2904 sst	2960 sst	2963 sst
$\nu$ (N)CH <sub>3</sub>	{ 2860 s 2838 s 2785 s	{ 2868 Sch 2842 m 2788 m	2855 s 2838 s 2778 m	2905 sst 2843 ssSch 2780 ss
$\rho$ NH $\equiv$ $\delta$ (N)NH(C)	1600 s	1608 ss		
$\delta_{as}$ (N)CH <sub>3</sub>	{ 1466 s 1433 m	{ 1475 Sch 1477 m	1470 s 1440 m	1472 s 1443 m
$\delta_{as}$ (Si)CH <sub>3</sub>	1399 s	1414 m	1395 s	1412 st
$\rho$ NH $\equiv$ $\delta$ (N)NH(Si)	1359 s	1375 sSch	1370 m	1382 Sch
$\delta_s$ (N)CH <sub>3</sub>	{ 1282 ssSch			
$\delta_s$ (Si)CH <sub>3</sub>	{ 1245 st	1250 s	1245 sst	1248 m
$\rho$ (N)CH <sub>3</sub>	{ 1178 ss 1120 s 1107 s	{ 1188 ss 1150 s 1127 s	1212 m 1125 sSch	1216 ss 1128 ss
$\nu$ Kette	{ 1051 s 971 s	{ 1033 ss 979 ss	1112 m 1002 st	1118 ss 1006 s
$\nu_{as}$ SiNSi			748 st	747 s
$\nu$ SiN		593 st, p	594 ss	596 sst, p
$\nu_s$ SiNSi				
$\rho_{as}$ (Si)CH <sub>3</sub>	{ 875 st 838 sst	{ 875 ss 841 m	872 stSch 850 stSch 836 sst	875 Sch 843 m
$\rho_s$ (Si)CH <sub>3</sub>	{ 777 ss 755 m 725 ssSch	750 ss	756 Sch 739 Sch	775 Sch
$\nu_{as}$ (Si)C <sub>3</sub>	{ 685 s 673 ssSch	690 m	681 m 667 Sch	688 st 663 m
bzw.				
$\nu_s$ (Si)C <sub>3</sub>	{ 620 s	{ 615 sst, p 555 s	613 s	616 st, p

## thylsilylsubstituierten Methylhydrazine 1 bis 4

$\begin{matrix} me \\ H \end{matrix} N-N \begin{matrix} Si \\ Si \\ Si \end{matrix} me_3$ (2b)		$\begin{matrix} me \\ me_3Si \end{matrix} N-N \begin{matrix} Si \\ Si \\ Si \end{matrix} me_3$ (3)		$\begin{matrix} me \\ me \end{matrix} N-N \begin{matrix} Si \\ Si \\ Si \end{matrix} me_3$ (4)	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
3301 ss	3320 m				
3102 ss					
2950 sst	2955 sst	2960 sst	2969 st	2966 sst	2962 sst
2902 st	2902 sst	2900 st	2906 sst, p	2903 st	2906 sst
2865 Sch	2850 Sch	2865 Sch		2874 st	2870 stSch
2840 Sch			2843 sSch	2845 m	2848 m
2788 s	2786 s	2792 m	2801 m, p	2828 m	2824 s
				2808 s	2799 ss
				2790 m	2778 s
1475 s	1473 s	1482 ssSch		1471 m	1476 m
1445 m	1439 m			1455 m	1456 m
		1440 s	1448 sSch	1441 m	
1408 m	1406 m	1398 s	1418 m	1408 ss	1416 m
1302 s		1290 ssSch	1292 s	1282 sSch	
				1261 stSch	
1254 sst	1247 s	1258 sstSch	1255 s	1247 sst	1254 s
		1248 sst			
		1233 Sch		1234 mSch	1226 ss
1169 s			1165 ss	1215 sSch	
1134 ss		1115 s	1127 ss	1152 m	
1084 m	1081 s	1104 s		1103 st	1109 ss
			1039 ss	1091 mSch	1094 ss
952 st	947 ss	1005 m	1009 m, p	1014 m	1022 s
				991 m	998 s
983 sst		953 sst	960 ss		
			684 st		
				601 m	606 sst, p
516 m, b	515 st	466 m, b	472 m, p		
874 st				863 sst	870 ss
840 sst		845 sst	845 s	838 sst	839 s
823 sst	833 s	822 sstSch			
797 m	792 ss	773 m			
754 st	741 s	752 m	750 s	752 m	760 ss
749 mSch		709 ss			
680 st	680 st	696 st		682 m	681 m
671 sSch		676 m	653 sst, p	661 s	665 ssSch
647 m	649 sst	621 s	623 ss	623 ss	623 ssSch
617 m		608 ssSch			
		535 ss	545 ss		



Fortsetzung (Tabelle 3)

Zuordnung	$\overset{me}{\text{H}}\text{N}-\text{N}\overset{\text{Si}}{\text{H}}\text{me}_3$ (1a)		$\overset{me}{\text{me}_3\text{Si}}\text{N}-\text{N}\overset{\text{Si}}{\text{H}}\text{me}_3$ (2a)	
	IR	Raman	IR	Raman
$\delta$ Kette	429 s, b	433 s	429 s, b	
		375 s		375 m, tp
$\delta$ $\text{CSiN} \equiv \rho \text{SiC}_3$	327 m, b			329 s
		275 ss		286 s
$\delta_{\text{as}} \text{SiC}_3$				239 Sch
$\delta_{\text{s}} \text{SiC}_3$		218 m		219 Sch
		204 m, p		194 st
$\delta$ Kette		168 m		
		94 Sch		116 ss

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach,

Die von *Jensen* und Mitarbeitern<sup>5</sup> angegebenen  $\tau$ -Werte konnten weder für **1** noch für **2a** bestätigt werden; vermutlich, weil *Jensen*  $\text{DCCl}_3$  als Lösungsmittel verwendete, das starke Wasserstoffbrücken zu freien Elektronenpaaren an N-Atomen ausbildet<sup>11</sup>.

Nach dem vorliegenden Datenmaterial scheint ein Strukturbeweis über chemische Verschiebungen bei trimethylsilyl- und methylsubstituierten Hydrazinen nicht stichhaltig. Bei allen von uns vermessenen Verbindungen dieser Art lagen die Signale für die N-Methyl-Protonen (in  $\tau$ -Werten) mit einer Anordnung  $\overset{me}{\text{H}}\text{N}$  bei 7,48; 7,65; 7,66; 7,73, mit einer Anordnung  $\overset{me}{\text{me}_3\text{Si}}\text{N}$  bei 7,34; 7,36; 7,41; 7,45; 7,57, und mit einer Anordnung  $\overset{me}{\text{H}}\text{N}$  bei 7,50; 7,53; 7,53; desgleichen die Si-Methyl-Protonen mit einer Anordnung  $\overset{me_3\text{Si}}{\text{me}_3\text{Si}}\text{N}$  bei 9,88; 9,93; 9,99, mit einer Anordnung  $\overset{me}{\text{me}_3\text{Si}}\text{N}$  bei 9,87; 9,92; 9,96; 10,01; 10,03, und mit einer Anordnung  $\overset{me_3\text{Si}}{\text{H}}\text{N}$  bei 9,99; 10,00; 10,02 und 10,05. Die einzelnen  $\tau$ -Werte für die Verbindungen **1** bis **4** sind aus Tab. 4 zu ersehen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1a** ist das N-Methylprotonensignal, vermutlich infolge von Spin—Spin—Wechselwirkungen mit dem N-Proton, verbreitert

<sup>11</sup> E. W. Abel, D. A. Armitage und G. R. Willey, Trans. Faraday Soc. **60**, 1257 (1964).

Fortsetzung (Tabelle 3)

$\begin{matrix} me \\ H \end{matrix} N-N \begin{matrix} Sime_3 \\ Sime_3 \end{matrix}$ (2b)		$\begin{matrix} me \\ me_3Si \end{matrix} N-N \begin{matrix} Sime_3 \\ Sime_3 \end{matrix}$ (3)		$\begin{matrix} me \\ me \end{matrix} N-N \begin{matrix} Sime_3 \\ me \end{matrix}$ (4)	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
				483 m	
		435 m		440 m	449 m
			429 m, p		420 m
	416 st	394 ss	362 s		402 ss
	344 s	325 s, b			325 ss
	237 m, Sch		238 s		249 ssSch
			201 m		216 s
	190 st				183 s
			106 Sch		

Sch = Schulter, b = breit, p = polarisiert, tp = teilpolarisiert

(Dublett). Diese an sich seltene Spin—Spin-Kopplung über ein N-Atom hinweg wird auch im  $meNHSime_3$  beobachtet. Bei **2b** liegt eine Aufspaltung des N-Methylprotonensignals im Verhältnis 2 : 1 vor, die auf eine verminderte freie Drehbarkeit um die NC-Bindung zurückgehen könnte. Bei **2a** (3 Signale; 1 : 3 : 3), **3** (3 Signale; 1 : 3 : 6) und **4** (3 Signale; 1 : 2 : 3) lieferten die  $^1H$ -NMR-Spektren einen eindeutigen Konstitutionsbeweis.

## Diskussion

Im System der Hydrazingerüste mit  $H/me/Sime_3$ -Substituenten fehlen, nachdem wir im Laufe der Zeit die 12 der in Tab. 4 angeführten Verbindungen darstellen konnten, nunmehr nur noch die Kombinationen



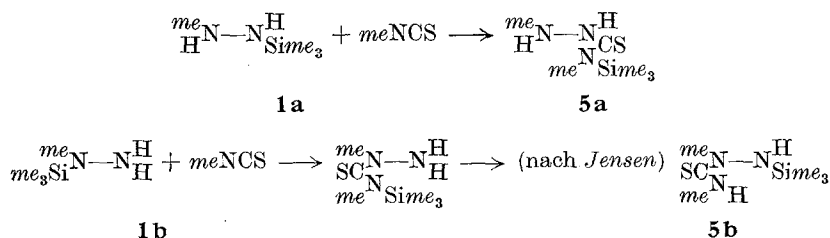
Die letztere scheint, wie viele vergebliche Versuche in unserem und in anderen Arbeitskreisen ergeben haben, aus sterischen Gründen nicht existent zu sein, die erstere so rasch weiter zu kondensieren, daß man sie nicht fassen kann.

Eine Synthese von  $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} N-N \begin{matrix} me \\ Sime_3 \end{matrix}$  (**1b**) steht demnach noch aus. Wir können uns den Argumenten von *Jensen*<sup>5</sup> nicht anschließen, daß unsere Verbindung  $meNH-NHSime_3$  (**1a**) diese Konstitution **1b** besitzen solle. Die Diskussion ihrer IR-, Raman- und  $^1H$ -NMR-Spektren erfolgte bereits im vorhergehenden Kapitel. Die Reaktionen der Trimethylsilylmethylhydrazine mit Phenylisocyanat und verwandten Verbindungen führen, wie *Jensen* es formuliert, sicher zu einer Si—N-Spaltung und nicht, wie nach unseren früheren Angaben, zu einer N—H-Spaltung. Ein solches

Tabelle 4. Die bisher bekannten methyl- und/oder trimethylsilylsubstituierten Hydrazine und ihre chemischen Verschiebungen  $\tau$  der N-Methyl-(in Klammern) und der Si-Methyl-Protonen

$\begin{array}{c} \text{meN}-\text{N}^{\text{H}} \\ \text{H} \quad \text{SiMe}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{SiMe}_3 \\ \text{H} \quad \text{N}-\text{N} \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \text{H} \quad \text{N}-\text{N} \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \text{H} \quad \text{N}-\text{N} \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$
(7,53) 10,02	9,93	9,99	
$\begin{array}{c} \text{me} \quad \text{H} \\ \text{me} \quad \text{N}-\text{N} \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{me} \quad \text{SiMe}_3 \\ \text{H} \quad \text{N}-\text{N} \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \text{me} \quad \text{N}-\text{N} \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \text{me} \quad \text{N}-\text{N} \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$
(7,73) 10,05	(7,49) 9,93 (7,58)	(7,45) 10,00 10,03	(7,34) 9,88 [2] 9,92 [1]
$\begin{array}{c} \text{me} \quad \text{me} \\ \text{H} \quad \text{N}-\text{N} \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{me} \quad \text{SiMe}_3 \\ \text{me} \quad \text{N}-\text{N} \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \text{me} \quad \text{N}-\text{N} \\ \text{me} \end{array}$	
(7,41) 9,96 (7,53)	(7,48) 9,99	(7,36) 9,87	
$\begin{array}{c} \text{me} \quad \text{me} \\ \text{me} \quad \text{N}-\text{N} \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$			
(7,57) [1] 10,01 (7,65) [2]			

Reaktionsprodukt (5) aus **1a/1b** aber, das dem *Jensenschen*  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach 2 NH- und 2 *meN*-Signale besitzen soll, läßt sich leichter von unserem **1a** als vom *Jensenschen* **1b** ableiten:



### Experimenteller Teil

#### 1-Methyl-2-trimethylsilyl-hydrazin (**1a**)

Zu 93 g (2 Mol) wasserfr. Methylhydrazin in 300 ml Äther (=  $\text{Ä.}$ ) wurden langsam 108 g (1 Mol) Trimethylchlorsilan in 40 ml  $\text{Ä.}$  zugetropft. In exothermer Reaktion bildete sich sogleich ein klumpiger, weißer Niederschlag von Methylhydraziniumchlorid, der sich gut absetzte und nach 3stdg. Nachrühren unter leichtem Rückflußerhitzen gut abfiltrieren und auswaschen ließ (86,8 g). Vom Filtrat wurde zunächst die Hauptmenge des  $\text{Ä.}$  abdestilliert, wobei mit den letzten  $\text{Ä.}$ -Resten bei ansteigender Siedetemp. unumgesetztes bzw. durch Dismutation entstandenes Methylhydrazin mit überging. Bei 96° begann das Sieden der Hauptfraktion; die Siedetemp. stieg dabei allmählich an. 80 g der im Bereich 96—125° herausgeschnittenen Fraktion wiesen im analytischen Gaschromatogramm (Säule Apiezon L/Chromosorb W, Säulentemp. 90°) 3 Hauptpeaks auf, die dem Methylhydrazin, **1a** und **2a** zuzuordnen

waren. In einer anschließenden Vakuumdestillation des Rückstandes wurden noch 15 g **2a** gewonnen. Im Dreistoffgemisch lagen nach präparativ-gaschromatographischer Trennung **1a** und **2a** im Verhältnis 3 : 2 vor.

**1a** wurde zur Unterdrückung von Zersetzungserscheinungen bei  $-10^\circ$  aufbewahrt. Destilliert man 19,6 g eines gaschromatographisch weitgehend reinen **1a**, so lassen sich im Siedebereich  $92-116^\circ$  bei 743 Torr innerhalb der aufgefangenen Fraktionen gaschromatographisch die folgenden Komponenten nachweisen:

92— 98° 3,4 g *meNHNH*<sub>2</sub> (Sdp.  $87^\circ$ ) und **1a** (Sdp.  $112^\circ$ )

98—103° 1,8 g *meNHNH*<sub>2</sub> (wenig) und **1a**

103—110° 4,5 g *meNHNH*<sub>2</sub> (Spuren) und **1a**

110—114° 7,6 g reines **1a** (Hauptmenge bei  $112-113^\circ$ )

115° 2,3 g reines **2a** als Rückstand

#### Versuche zur Darstellung von 1-Methyl-1-trimethylsilyl-hydrazin (**1b**)

Die Metallierung von 17,5 g Methylhydrazin (380 mMol) in 50 ml *Ä.* mit 162 g Butyllithium-Lösung bei  $20^\circ$  führte zu einem kristallinen Niederschlag des Hydrazids. Hierzu wurden im Laufe einer Stde. 41 g *me*<sub>3</sub>SiCl (380 mMol) in *Ä.* bei heftiger Reaktion zugetropft, kurz nachgerührt, der Niederschlag abgetrennt und das Filtrat destilliert. Es ergaben sich 19,6 g einer bei  $92-116^\circ/743$  Torr siedenden Fraktion und 10,7 g Rückstand (**2a** und geringe Mengen **2b**). Das analytische Gaschromatogramm zeigte 4 Peaks, von denen 3 dem System *meNHNH*<sub>2</sub>/*meNH-NHSime*<sub>3</sub>/*me(Sime*<sub>3</sub>)*NNHSime*<sub>3</sub> zugeordnet werden konnten. Eine geringe Menge des kleinen vierten, unbekanntes Peaks wurde herauspräpariert: sie zeigte reduzierende Wirkung, im IR-Spektrum *me*<sub>3</sub>Si-Gruppen, aber keine NH-Banden;  $n_D^{20}$  1,3950.

#### 1-Methyl-1,2-bis-(trimethylsilyl)-hydrazin (**2a**)

In einem analog zu **1a** bearbeiteten Ansatz wurden 79 g (1,5 Mol) Methylhydrazin und 108 g (1 Mol) Trimethylchlorsilan in Petroläther (= *PÄ.*) zur Reaktion gebracht, das Gemisch noch 4 Stdn. unter Rückfluß gehalten, 87 g Methylhydraziniumchlorid abfiltriert, das Lösungsmittel im Vak. abgedunstet und der Rückstand fraktioniert destilliert. Es ließen sich so 3 g **1a** und 63,6 g (67%) **2a** isolieren.

#### 1-Methyl-2,2-bis-(trimethylsilyl)-hydrazin (**2b**)

Es wurden zu 46 g (1 Mol) Methylhydrazin in 250 ml *Ä.* 54 g (0,5 Mol) Trimethylchlorsilan zugetropft, der gebildete Hydrochloridniederschlag nach  $1\frac{1}{2}$ stdg. Nachrühren abfiltriert, zum Filtrat 213 g Butyllithium-Lösung (0,5 Mol) zugetropft, die Mischung 4 Stdn. unter Rückfluß gehalten, sodann erneut 54 g (0,5 Mol) Trimethylchlorsilan zugetropft und wieder mehrere Stdn. unter Rückfluß nachgerührt. Nach Abfiltrieren des LiCl, Abziehen des Lösungsmittels und des gegf. vorhandenen **1a** ließen sich bei 24 Torr und einem Siedebereich von  $54-60^\circ$  65 g, bei  $60-90^\circ$  5,2 g Flüssigkeit der analytischen Zusammensetzung von **2** sammeln. Die 1. Fraktion ergab 2 gaschromatographische Hauptpeaks (**2a** und **2b** im Verhältnis 17 : 10), die 2. Fraktion enthielt **2a** und **2b** im ungefähren Verhältnis 3 : 7. In dieser waren auch geringe Mengen Tris-(trimethylsilyl)-methylhydrazin (**3**) zu erkennen. Die endgültige Isolierung von **2b** erfolgte über die präparative Gaschromatographie.

*Methyl-tris-(trimethylsilyl)-hydrazin (3)*

Zu einer aus 1,62 g Li und 18,2 g Brombenzol in 100 ml *Ä.* bereiteten Phenyllithium-Lösung (0,116 Mol) wurden 22 g (0,116 Mol) **2a** unter Rühren zutropft, das Gemisch 4 Stdn. zum Rückfluß erhitzt, danach 12,5 g (0,116 Mol) Trimethylchlorosilan in 50 ml *P.Ä.* zutropft, weitere 3 Stdn. gekocht, 12 g (80%) LiCl abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen, das Endprodukt durch Destillation im Wasserstrahlvak. vorgereinigt und anschließend über eine 15 cm-Vigreuxkolonne im Ölpumpenvakuum fraktioniert. 18 g (59%) angefallenes **3** wurden schließlich im präparativen Gaschromatographen feingereinigt.

*Trimethyl-trimethylsilyl-hydrazin (4)*

Es wurden 39,1 g (0,296 Mol)  $me_2NNHSime_3$  in 300 ml *P.Ä.* mit 113,6 g (0,266 Mol) Butyllithium-Lösung in *P.Ä.* metalliert, nach 1stdg. Nachrühren 38 g (0,266 Mol)  $CH_3J$  zugegeben, weitere 20 Stdn. bei 20° und gegen Ende unter schwachem Rückfluß gerührt. Die LiJ-Bildung verläuft relativ langsam. 57,5 g Niederschlag [reduzierend wirkend; theor. 40 g LiJ; offensichtlich im Gemisch mit  $me_2NN(Li)Sime_3$ ] wurden abfiltriert und das Filtrat nach Abziehen des Lösungsmittels fraktioniert. 15 g (34,5%) **4** und 6 g eines gelben Öls verblieben als Rückstand. Die Feinfraktionierung erfolgte im Gaschromatographen.

Alle *gaschromatographischen Trennungs- und Reinigungsoperationen* wurden mit einem Wilkens Aerograph Autoprep A-700 durchgeführt. Als Säulendienten  $10' \times \frac{3}{8}''$  Apiezon L/Chromosorb W und  $20' \times \frac{3}{8}''$  SE 30/Chromosorb W. Trägergas war  $H_2$  (150 ml/Min.). Die Säulentemp. wurde allgemein etwas unterhalb der Siedetemp. der gewünschten Substanz, bei **1a** um etwa 30° tiefer, eingestellt.

Wir danken Herrn Dr. *H. Brockmann jr.* vom Institut für Organische Chemie der Techn. Hochschule Braunschweig für die Aufnahme der  $^1H$ -NMR-Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Prof. *Cordes* vom Institut für Physikalische Chemie der Techn. Hochschule Braunschweig für die Genehmigung zur Benutzung eines Cary 81-Raman-Spektrographen.