

Zur Kenntnis der organosilylsubstituierten Dimethylhydrazine (Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 60.Mitt.^{1, 2})

Von

U. Wannagat* und F. Höfler

Aus den Instituten für Anorganische Chemie der Technischen Hochschulen
Graz und Braunschweig

(Eingegangen am 14. April 1966)

Darstellung und Eigenschaften der Mono- und Bis(trimethylsilyl)derivate (**2**, **3**, **5**, **7**) des 1,1- und des 1,2-Dimethylhydrazins sowie einiger weiterer Derivate (**6**, **8**, **9**, **10**) werden beschrieben. Ihre physikalischen Daten finden sich in Tab. 1, ihre ¹H-NMR-Spektren in Tab. 2.

Preparation and properties of the mono- and bis(trimethylsilyl)derivatives (**2**, **3**, **5**, **7**) of 1,1- and 1,2-dimethylhydrazine as well as of some more derivatives (**6**, **8**, **9**, **10**) are reported. Their physical data are to be seen in table 1, their ¹H-NMR-spectra in table 2.

Im Rahmen unseres Arbeitskreises wurde vor rund 10 Jahren eine Reihe von triorganosilylsubstituierten Hydrazinen dargestellt^{3, 4, 5, 6}. Da uns seinerzeit weder ein präparativer Gaschromatograph für die Reinigung, noch IR-, Raman- oder NMR-Spektrometer für die Charakterisierung zur Verfügung standen, da weiterhin spätere Nachrechnungen der Molrefraktionen dieser Verbindungen nach *Lorenz—Lorentz* (MR_L) und *Eisenlohr* (MR_E) Unstimmigkeiten der gemessenen und berechneten Werte

* Neue Anschrift: D-33, Braunschweig (Germany), Pockelsstr. 4, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

¹ 59. Mitt.: U. Wannagat, E. Bogusch und F. Höfler, J. organomet. Chem. (im Druck).

² Zugleich 9. Mitt. über Silicium—Hydrazin-Verbindungen; 8. Mitt.: U. Wannagat, F. Höfler und H. Bürger, Mh. Chem. **96**, 2038 (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).

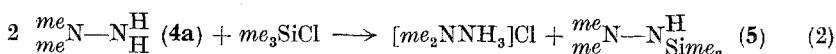
⁵ U. Wannagat und W. Liehr, Z. anorg. allgem. Chem. **299**, 341 (1959).

⁶ U. Wannagat und H. Niederprüm, Z. anorg. allgem. Chem. **310**, 32 (1961).

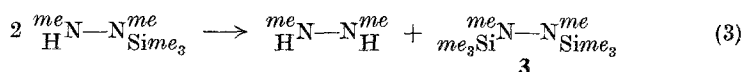
ergaben⁷, und da auch Isomerisierungen bekannt wurden^{2, 8}, entschlossen wir uns, dieses Gebiet der silylsubstituierten Hydrazine noch einmal sorgfältiger zu bearbeiten.

Über die isomeren 1,1- und 1,2-Bis(trimethylsilyl)hydrazine ist vor kurzem berichtet worden². An dieser Stelle sowie in der nachfolgenden Abhandlung finden sich erneuerte, verbesserte und erweiterte Aussagen über einige organosilylsubstituierte Derivate des 1,1- und des 1,2-Dimethylhydrazins.

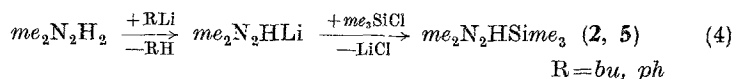
Einwirkung von Trimethylchlorsilan auf 1,1- bzw. 1,2-Dimethylhydrazin führt in guten Ausbeuten nach Rkk. (1) und (2) zu den Monotrimethylsilyl-dimethylhydrazinen* **2** und **5**.



Das in **2** und **5** verbleibende H-Atom ist auf diesem Wege durch überschüssiges Trimethylchlorsilan nicht weiter silylierbar. Bei der Darstellung von **2** in geringen Mengen auftretendes 1,2-Bis(trimethylsilyl)-1,2-dimethylhydrazin (**3**) hat seinen Ursprung offensichtlich in einer thermischen Dismutierung nach (3):



Diese Dismutierung tritt bei den monotrimethylsilylsubstituierten Derivaten des 1,2-Dimethylhydrazins, des Methylhydrazins und des Hydrazins — in dieser Reihenfolge wachsend — immer stärker in Erscheinung. Der Verlust einer äquimolaren Menge an eingesetztem Dimethylhydrazin infolge Bildung des Dimethylhydraziniumchlorids läßt sich durch Metallierung mit Butyl- oder Phenyllithium und nachfolgende Umsetzung mit Trimethylchlorsilan gemäß (4) vermeiden:



allerdings verringern Nebenreaktionen, die durch unvollständige Bildung bzw. teilweise Zersetzung des Lithiumdimethylhydrazids bzw. auch durch Bildung des Dilithiumdimethylhydrazids bedingt sind, die erhofften Ausbeuten an **2** und **5**.

* Abkürzungen für Organylgruppen wie in *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Silicium, Teil C: me = Methyl, bu = Butyl, ph = Phenyl.

⁷ Vgl. auch K. A. Jensen, A. Holm, B. Kägi und C. T. Pedersen, *Acta chem. scand.* **19**, 772 (1965).

⁸ R. E. Bailey und R. West, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 5369 (1964).

Tabelle 1. Physikalische Daten der Dimethylhydrazine und ihrer silylsubstituierten Derivate

Lfd. Nr.	Name	Schmp., °C	Sdp., °C	Torr	n_D^{20}	D_4^{20}	$M_{R,L}$ ber.	$M_{R,L}$ gef.	$M_{R,E}$ ber.	$M_{R,E}$ gef.
1	1,2-Dimethylhydrazin		81	753	1,4209	0,8274	18,73	18,43	84,35	85,40
2	1-Trimethylsilyl-1,2-dimethylhydrazin (Literaturwerte nach ⁵)	-64 ± 2	109 61—63	762 260	1,4045 1,3818	0,7850	41,82	41,24	188,22	185,71
3	1,2-Bis(trimethylsilyl)-1,2-dimethylhydrazin		61	13	1,4275	0,8135	64,91	63,14	292,09	291,92
4 a	1,1-Dimethylhydrazin		63	752	1,4075	0,7914	18,73	18,72	84,35	84,59
5	2-Trimethylsilyl-1,1-dimethylhydrazin (Literaturwerte nach ⁵) (Literaturwerte nach ¹²)		100—101 100 100	721 760 758	1,4003 1,4018 1,4009	0,7630 0,9659*	41,82	42,07	188,22	185,15
6	2-Lithium-2-trimethylsilyl-1,1-dimethylhydrazin		117—119	1						
7	2,2-Bis(trimethylsilyl)-1,1-dimethylhydrazin (Literaturwerte nach ⁶)	-21 ± 1	63 67	13 12	1,4360 1,4390	0,8261 0,8431(19°)	64,91	63,25	292,09	293,66
8	2-Trimethylsilyl-2-dimethylethorsilyl-1,1-dimethylhydrazin		83—84	12	1,4463	0,9358	64,44	64,12	324,12	325,24

* Es handelte sich hier um einen Übertragungsfehler (0,7659 statt 0,9659)

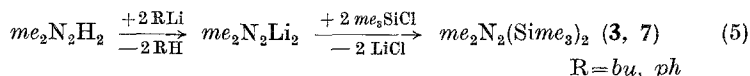
¹² S. I. Sergeeva und S. Zojina-Lan, J. obschtsch. Chim. UdSSR **32** (94), 1987 (1962); Chem. Zbl. **1964**, 23-0838.

Die Metallierung beider Wasserstofffunktionen der Dimethylhydrazine und anschließende Einwirkung der doppeltmolaren Menge an Trimethyl-

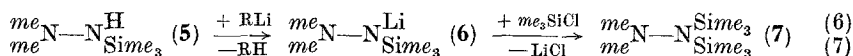
Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (τ in ppm) der dargestellten silylsubstituierten Dimethylhydrazine

Zuordnung	1	2	3	4	5	7
τ NH				6,81		
τ N(CH ₃)	7,50	7,53 7,41	7,36	7,66	7,73	7,48
τ Si(CH ₃)		9,96	9,87		10,05	9,99

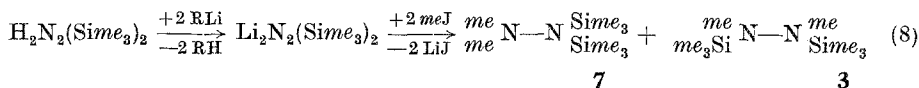
chlorsilan führt in einem Zug [über (5)] zu den Bis(trimethylsilyl)-dimethylhydrazinen **3** und **7**:



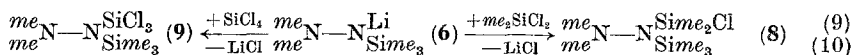
Man kann dabei aber auch von den Monotrimethylsilyl-dimethylhydrazinen ausgehen, diese metallieren und anschließend mit Trimethylchlorsilan weiter umsetzen, so z. B. nach (6) und (7):



Bailey und West⁸ hatten nach doppelter Metallierung des Bis(trimethylsilyl)hydrazins und anschließender Umsetzung mit Methyljodid **3** und **7** in nahezu äquimolarem, untrennbarem Gemisch vorgefunden. Nach der oben beschriebenen Reindarstellung von **3** und von **7** gelang es uns, an Hand der von West mitgeteilten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren seines Gemisches die darin vorliegenden Isomeren **3** und **7** zu bestätigen. Ob West dabei bereits von einem isomeren Bis(trimethylsilyl)hydrazin-Gemisch² ausgegangen ist oder die Isomerisierung erst bei der Metallierung erfolgte, haben wir nicht näher untersucht:



Das Lithiumderivat **6** konnten wir auch mit Siliciumtetrachlorid und Dimethyldichlorsilan glatt weiter umsetzen. Dabei wird jeweils nur das erste Cl-Atom leicht ausgetauscht; die weiteren reagieren erst unter verschärften Bedingungen:



Das Trichlorsilyl-trimethylsilyl-1,1-dimethylhydrazin (**9**) ließ sich mit LiAlH_4 in das entsprechende Silylderivat **10** überführen:

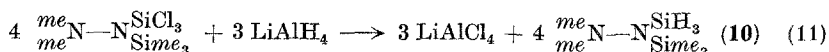


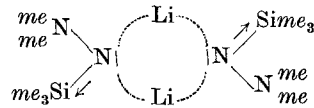
Tabelle 3. Analysenwerte der dargestellten silylsubstituierten Dimethylhydrazine

Lfd. Nr.	Summenformel	Molgew.		%C		%H		%N		%Si		%Li bzw. Cl	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
2	C ₅ H ₁₆ N ₂ Si	132,3						21,21	20,81				
3	C ₈ H ₂₄ N ₂ Si ₂	204,5	207	46,99	46,72	11,83	11,84	13,70	13,90	27,48	27,57		
5	C ₅ H ₁₆ N ₂ Si	132,3	135	45,40	45,03	12,19	12,51	21,20	20,78	21,21	21,10		
6	C ₅ H ₁₅ LiN ₂ Si	138,2	259* 458**	43,47	43,45	10,93	10,89	20,27	20,57	20,32	20,30	Li 5,01	5,03
7	C ₈ H ₂₄ N ₂ Si ₂	204,5	200	46,99	47,31	11,83	11,58	13,70	13,40	27,48	27,20		
8	C ₇ H ₂₁ ClN ₂ Si ₂	224,9	224	37,40	37,39	9,41	9,49	12,45	12,61	24,98	24,50	Cl 15,76	15,90

* ebullioskopisch in Äther ** in Benzol

Die ausführliche Beschreibung der Darstellung von **9** und **10** erfolgt an anderer Stelle⁹.

Das Lithium-trimethylsilyl-1,1-dimethylhydrazid **6** ist schwach gelb gefärbt und wirkt eher harzig als kristallin. Es ist sehr hydrolyse- und auch sauerstoffempfindlich; an der Luft färbt es sich rasch braun. Die ebulliomtrische Molekulargewichtsbestimmung in Äther ergibt annähernd das doppelte Formelgewicht, so daß eine Dimerisierung analog den Alkali-bis-(trimethylsilyl)-amiden angenommen werden kann. Ein definiertes Ätherat



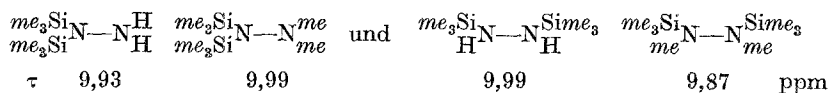
wurde aber nicht erhalten, und in Benzol scheinen sogar tri- und tetramere Aggregate vorzuliegen. In benzolischer Lösung ist keine Erhöhung der Leitfähigkeit gegenüber dem reinen Lösungsmittel festzustellen.

Die dargestellten Mono- und Bis(trimethylsilyl)dimethylhydrazine sind farblose, leicht bewegliche, bisweilen aromatische, bisweilen auch nach der Hydrazinkomponente riechende Flüssigkeiten. Sie erweisen sich als relativ unempfindlich gegen Feuchtigkeit, mit Ausnahme

⁹ U. Wannagat und K. Behmel, unveröffentlicht.

der stark hygroskopischen Cl-haltigen Derivate **8** und **9**. Die Löslichkeit in organischen Solventien ist gut. Ihr reduzierendes Verhalten äußert sich im Entfärben von KMnO_4 - und J_2 -Lösungen sowie im Fällen von Silber aus AgNO_3 -Lösung. Mit starken Oxydationsmitteln reagieren sie unter Feuererscheinung oder explosionsartiger Verpuffung¹⁰.

Ihre Reinheit wurde gaschromatographisch überprüft, in einigen Fällen durch präparative Gaschromatographie verfeinert. Die physikalischen Daten sind in Tab. 1, die analytischen Werte in Tab. 3 niedergelegt. Die Schwingungsspektren finden sich ausführlich in der nachfolgenden Veröffentlichung abgehandelt¹¹. Die Protonenresonanzspektren der Tab. 2 registrierte ein Varian A 60-Gerät von den in Cyclohexan oder CCl_4 gelösten Verbindungen¹². Als innerer Standard wurde dabei Cyclohexan oder *TMS* verwendet. Bemerkenswert erschien uns die Inversion der $\tau(\text{SiCH}_3)$ -Werte bei den Übergängen



Die beiden bis(silyl)substituierten Isomeren **3** und **7** besitzen fast gleiche Siedepunkte, so daß verständlich ist, daß *West* sie nach (8) nicht trennen konnte. Auch die beiden monosilylsubstituierten Isomeren **2** und **5** sind einander in ihren physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich.

Experimenteller Teil

Ausgangssubstanzen: $\text{me}_2\text{N}-\text{NH}_2$ (**4 a**) stand zur Verfügung; es wurde vor seiner Verwendung über BaO destilliert. Sein N-deuteriertes Derivat $\text{me}_2\text{N}-\text{ND}_2$ (**4 b**), das für die Auswertung der Molekülspektren benötigt wurde¹¹, erhielten wir durch Austausch aus **4 a** und D_2O : 3 g **4 a** und 6 g 99,7proz. D_2O (sechsfacher Überschuß) blieben über Nacht bei Raumtemp. stehen; überschüssiges D_2O wurde dann mit BaO gebunden, **4 b** abdestilliert.

$\text{meNH}-\text{NHme}$ (**1**) setzten wir aus seinem Dihydrochlorid mit KOH in Freiheit und erhielten es durch mehrmalige Destillation über KOH und BaO weitgehend wasserfrei. Trimethylchlorsilan, Butyl- und Phenyllithium standen über den Handel zur Verfügung.

Alle Umsetzungen wurden in N_2 -Atmosphäre unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

2-Trimethylsilyl-1,1-dimethylhydrazin (**5**)

a) Es wurden durch langsames Zutropfen von 72 g (0,66 Mol) me_3SiCl zu einer gerührten Lösung von 60,1 g (1 Mol) $\text{me}_2\text{N}-\text{NH}_2$ in 300 ml Äther,

¹⁰ U. Wannagat und F. Höfler, 61. Mitt., Mh. Chem, **97** (1966), im Druck.

¹¹ H. Bürger und F. Höfler, Mh. Chem, **97**, 984 (1966).

¹² Herrn Dr. L. Pohl, Inst. für Organ. Chem. der Techn. Hochschule Braunschweig, gilt unser Dank für die Hilfe bei der Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren.

5 stdg. Rückflußerhitzen, Abfiltrieren des 1,1-Dimethylhydraziniumchlorids (ca. 75 g; 100%), Nachwaschen mit Äther, Abdampfen des Lösungsmittels und fraktionierte Destillation über eine 15 cm-*Vigreux*-Kolonne 58 g (88%) **5** erhalten.

b) Es wurden 320 g (ca. 1 Mol) einer Butyllithium-Lösung in Hexan langsam unter Leitungswasserkühlung zu 60,1 g (1 Mol) me_2N-NH_2 in 100 g Petroläther ($P\ddot{A}$, 40/60°) zugetropft, kurz erwärmt, 108 g (1 Mol) Trimethylchlorsilan in 50 g $P\ddot{A}$ zugegeben, 6 Stdn. gekocht, das $LiCl$ (ca. 43 g; 100%) abfiltriert, nachgewaschen und schließlich das Lösungsmittel abgedampft, fraktioniert destilliert und so 80 g **5** (61%) erhalten.

Ein bei längerem Durchleiten von SiF_4 durch **5** auftretender weißer, sublimierbarer, langsam SiF_4 abgebender Niederschlag erwies sich als nicht ganz reines Addukt $me_2N-NH_2 \cdot SiF_4$, worauf das IR-Spektrum (mit ν und δ NH_2) und die Analysen hindeuteten ($C_2H_8F_4N_2Si$, ber. % C 14,9, % H 4,9, % N 17,1, % Si 17,1, % F 46,4; gef. % C 15,5, % H 5,2, % N 20,9, % Si 17,7). Es bildet sich vermutlich nach Solvolyse von **5** durch dem SiF_4 beigemengtes HF.

1-Trimethylsilyl-1,2-dimethylhydrazin (**2**)

Durch Metallierung von 18,7 g (0,311 Mol) $HmeN-NmeH$ mit der äquimolaren Menge an $bu-Li$ und weitere Umsetzung mit 33,6 g (0,311 Mol) me_3SiCl analog **5** erhält man 26,4 g (64%) rohes, noch geringfügig durch Hexamethyldisiloxan und **3** verunreinigtes **2**, das zur Ermittlung seiner physikalischen und spektroskopischen Daten über einen präparativen Gaschromatographen gereinigt wurde.

1,2-Bis(trimethylsilyl)-1,2-dimethylhydrazin (**3**)

Metalliert man 13 g (0,216 Mol) $HmeN-NmeH$ mit 138,4 g (ca. 0,432 Mol) $bu-Li$ -Lösung in Hexan, so bildet sich ein hellgelber, schleimiger Niederschlag des Dilithiumdimethylhydrazids, der mit 46,7 g (0,432 Mol) me_3SiCl weiterreagiert und nach üblicher Aufarbeitung 27,3 g **3** (62%) liefert.

2-Lithium-2-trimethylsilyl-1,1-dimethylhydrazin (**6**)

Zu 80 g (0,6 Mol) **5**, gelöst in 350 ml $P\ddot{A}$ (40/60°), wird innerhalb 2 Stdn. die äquimolare Menge (ca. 370 ml) einer petrolätherischen Butyllithium-Lösung zugetropft, danach einige Zeit unter starkem Rühren zum Rückfluß erhitzt und schließlich **6** nach Abtreiben des Lösungsmittels als braunes, im Ölpumpenvakuum destillierbares Öl in einer Ausb. von 54,5 g (65%) erhalten.

2,2-Bis(trimethylsilyl)-1,1-dimethylhydrazin (**7**)

Bringt man das bei einem 0,27 Mol-Ansatz in der Lösung gebildete **6** gleich weiter mit 29,3 g (0,27 Mol) me_3SiCl zur Reaktion, so findet man nach üblicher Aufarbeitung 39,3 g **7** (71%) vor.

2-Trimethylsilyl-2-dimethylchlorsilyl-1,1-dimethylhydrazin (**8**)

Zutropfen von 38,7 g (0,3 Mol) me_2SiCl_2 in 100 ml $P\ddot{A}$ zu einer kräftig gerührten Lösung von 41,5 g (0,3 Mol) **6** in 500 ml $P\ddot{A}$, 1stdg. Rückflußerhitzen,

Filtrieren des LiCl, Abdampfen des Lösungsmittels und zweimalige fraktionierte Destillation führen zu 40 g **8** (60%).

2 und **5** wurden gaschromatographisch im Wilkens Aerograph Autoprep A-700 (Säule Apiezon L/Chromosorb W 10'x 3/8", Säulentemperatur 110°, Trägergas: 150 ml/Min. H₂, Aufgabe 0,3 ml) gereinigt; **3** und **7** in derselben Apparatur bei einer Säulentemp. von 190° in ihrer Reinheit überprüft.

Unser Dank gilt dem Österreichischen Forschungsrat für die Unterstützung mit Sachmitteln, Herrn Dr. *H. Jonas*, Leverkusen-Bayerwerk, für die Bereitstellung der Methylchlorsilane.