

Schwingungsspektren silylsubstituierter Dimethylhydrazine¹

Von

H. Bürger und F. Höfler

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Braunschweig

(Eingegangen am 14. April 1966)

Die IR- und Raman-Spektren der Silyl- dimethylhydrazine ($R = CH_3$) $R_2NNHSiR_3$ (**5**), $R_2NN(SiR_3)_2$ (**6**), $RNHNR(SiR_3)$ (**2**) und $R(R_3Si)NNR(SiR_3)$ (**3**) sowie von R_2NNH_2 (**4 a**), R_2NND_2 (**4 b**) und $RHNHR$ (**1**) werden mitgeteilt und zugeordnet.

The IR and Raman spectra of cpds. **1**—**6** are reported and assigned.

Bei der Silylierung von Hydrazin und Alkylhydrazinen bilden sich verschiedentlich *isomere* Silylhydrazine^{3, 4}, die sich durch ihre Protonenresonanzspektren unterscheiden, aber nicht strukturell festlegen lassen. Nachdem mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie die Auftrennung der Strukturisomeren und die Isolierung einheitlicher Substanzen gelungen war, haben wir die Schwingungsspektren solcher Silylhydrazine aufgenommen, um die Struktur der einzelnen Verbindungen aufzuklären.

Nach vorangegangenen Untersuchungen an den beiden isomeren Bis-(trimethylsilyl)-hydrazinen^{3, 5} sollen im folgenden die Schwingungsspektren der Mono- und Bis-(trimethylsilyl)-derivate des N,N- und N,N'-Dimethylhydrazins mitgeteilt und besprochen werden, um einerseits Parallelen und Unterschiede zu den Derivaten des N_2H_4 aufzufinden, andererseits in den Spektren charakteristische Merkmale zu erkennen, die zur Strukturaufklärung anderer Silylhydrazine nützlich sind.

¹ 10. Mitt. über Silicium—Hydrazin-Verbindungen; 9. Mitt.:²

² U. Wannagat und F. Höfler, Mh. Chem **97**, 976 (1966).

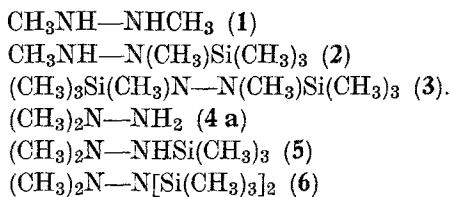
³ U. Wannagat, F. Höfler und H. Bürger, Mh. Chem. **96**, 2038 (1965).

⁴ R. E. Bailey und R. West, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5369 (1964).

⁵ Daneben wurde bisher nur das $(H_3Si)_2NN(SiH_3)_2$ eingehend spektroskopisch untersucht: B. J. Aylett, J. R. Hall, D. C. McKean, R. Taylor und L. A. Woodward, Spectrochim. Acta [London] **16**, 747 (1960).

Schwingungsspektren

In Tab. 1 sind die Infrarot- und Ramanspektren folgender Dimethylhydrazin-Derivate zusammengefaßt:



Die Zuordnung der Spektren, die sich für alle Verbindungen wegen der großen Zahl erlaubter Schwingungen nur qualitativ durchführen läßt, geht von den bekannten, weitgehend lagekonstanten Schwingungen der Trimethylsilylgruppe [Analogie zu ³] sowie den Schwingungen der Dimethylhydrazine **1** und **4 a** aus.

1 und **4 a** wurden schon mehrfach spektroskopiert. So liegen von **4 a** Raman-^{6, 7} und IR-Spektren vor^{7, 8, 10} (Raman) und ^{8, 9} (IR). Unsere eigenen Messungen decken sich weitgehend mit^{7, 8, 9} Wie⁹ können wir Untersuchungen von *West* und *Killingsworth*¹⁰ nicht bestätigen.

Die Zuordnung der Skelettvalenzschwingungen um 1000 cm⁻¹ erweist sich als sehr schwierig. Wegen der Kopplung der drei Valenzschwingungen [zwei ν CN und eine ν NN] ist es nicht möglich, von einer „CN“ oder „NN“-Valenzschwingung zu sprechen. Deshalb wird die *Kohlrauschs*che Bezeichnung „*Kettenschwingung*“⁶ (ν Kette, δ Kette) übernommen.

Um die drei *Ketten*valenzschwingungen von NH₂-Deformationsschwingungen abzutrennen, wurde durch Austauschdeuterierung aus **4 a** (CH₃)₂NND₂ (**4 b**) dargestellt² und ebenfalls IR-spektroskopisch untersucht. Von **4 a** nicht abweichende Banden sind in Tab. 1 der Einfachheit halber weggelassen, wegen zufälliger Entartungen nicht aufgefundene durch einen Strich gekennzeichnet.

Die Position der drei „ ν Kette“ bleibt in **2/3** bzw. **5/6** nicht erhalten, da diese Schwingungen nicht nur miteinander, sondern auch mit den SiN-Schwingungen gekoppelt sind. Auffallend ist, daß in den Disilylderivaten **3** und **6** eine „ ν Kette“ so stark an Intensität verliert, daß sie nicht beobachtet wird¹¹.

⁶ *L. Kahovec* und *K. W. F. Kohlrausch*, Z. physik. Chem. Abt. **B 38**, 96 (1937).

⁷ *E. R. Shull*, *J. L. Wood*, *J. G. Aston* und *D. H. Rank*, J. chem. Physics **22**, 1191 (1954).

⁸ *R. H. Pierson*, *A. N. Fletcher* und *E. S. C. Gantz*, Analyt. Chem. **28**, 1218 (1956).

⁹ *D. W. E. Axford*, *G. J. Janz* und *K. E. Russel*, J. chem. Physics **19**, 704 (1951).

¹⁰ *W. West* und *R. B. Killingsworth*, J. chem. Physics **6**, 1 (1938).

¹¹ Auch in den beiden Bis-(trimethylsilyl)-hydrazinen ist ν NN verhältnismäßig intensitätsschwach³.

1		2		3		4 a	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
3280 m	3331 s					3300 mb	3334 s 3309 s
		3252 ss	3260 s				
3220 m	3231 stp					3220 s 3140 m	3202 sp 3143 stp
2975 m	2976 stSch					2975 st	2982 st
2940 st	2951 sstp	2960 sst	2960 sst	2960 sst	2960 sst	2950 sst	2947 sstp
		2935 stSch					
			2900 sst	2892 st	2902 sstp		
2855 m	2868 st 2845 stp	2870 st		2860 st		2890 m 2850 m 2815 st	2893 ss 2850 s 2812 mp
2782 m	2786 sstp	2780 m	2784 s	2788 m	2792 mp	2770 sst	2766 sstp
1665 s	—	1568 s	1568 m			1605 st 1330 s 1180 s	1610 m 1314 s
760 stb	782 stb					950/900 b	963 mp
1480 st	1478 st			1470 s	1466 m	1462 st	
1450 st	1455 sst 1417 st	1450 mb	1441 m			1450 sst	1449 sst
				1438 m	1443 m		1397 st
		1380 s	1398 m	1405 s	1407 st		
1345 ss			1300 s	1262 st			
		1250 sst	1250 ss	1250 sst	1247 m		1245 m
1200 st	1208 stp	1193 ss				1218 s	1206 m
	1135 st	1166 ss		1135 s		1155 m	1143 stp
1110 m	1122 st	1117 sSch	1118 ss	1118 s	1126 s	1100 sSch	
1092 m	1100 stp	1097 sst		1055 st	1051 m	1068 st	1055 m
1038 st	1025 st	1040 st	1043 s	980 st	980 mp	1022 st	1012 m
925 stb	929 mp	899 m				812 sst	804 sstp
		602 ss	600 sst	759 st	547 sstp		

4 b		5		6		Zuordnung
IR	IR	Raman	IR	Raman		
2450 m						} ν_{as} NH_2 } ν NH o. p. } ν NH
	3287 m	3286 mp				
2370 m						} ν_{s} NH_2 } ν NH i. p.
	2986 st	2982 st	2980 st			} ν_{as} $(\text{N})\text{CH}_3$ } ν_{as} $(\text{N})\text{CH}_3$ i. p., ν_{as} $(\text{Si})\text{CH}_3$
	2960 sst	2952 sst	2955 sst	2957 sst		
			2940 sst			} ν $(\text{N})\text{CH}_3$ } ν_{s} $(\text{Si})\text{CH}_3$
	2898 st	2898 sstp	2900 st	2896 sstp		
	2850 st		2854 st			} ν $(\text{N})\text{CH}_3$ } ν $(\text{N})[\text{CH}_3]_2$
	2812 st	2814 mp	2819 m	2823 mp		
	2765 sst	2765 stp	2778 m	2780 mp		} ν $(\text{N})\text{CH}_3$
1185 st						} δ NH_2 , δ $(\text{N})\text{NH}(\text{C})$ } ρ , γ NH_2 , δ , γ NH
—						
—	715 m					} δ $(\text{N})\text{NH}(\text{Si})$
—	1365 s					
	1460 m		1468 m	1468 st		} δ_{as} $(\text{N})\text{CH}_3$ } δ_{as} $(\text{Si})\text{CH}_3$
	1448 m	1446 st	1452 st	1449 st		
	1430 m		1440 st			} δ_{as} $(\text{Si})\text{CH}_3$
	1415 s	1408 m	1405 m	1413 st		
	1290 ss	1295 ss	1295 s			} δ_{s} $(\text{N})\text{CH}_3$ } δ_{s} $(\text{Si})\text{CH}_3$
	1252 st	1252 s	1250 sst	1249 st		
	1240 sst		1230 st			} δ CH_3
	1214 s	1225 s				} ρ $(\text{N})\text{CH}_3$
	1148 m	1155 m				
	1085 s		1091 s	1090 s		} ρ $(\text{N})\text{CH}_3$
1032 st	1060 st	1060 m				} ν Kette
	1005 m	1009 s	1026 sst	1018 m		
805 st	892 ast	893 s	825 sstSch	833 mp		} ν Kette
	778 m	782 ss	970 sst 510 m	966 s 511 stp		} ν SiN

1		2		3		4 a	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
		873 mSch 843 sst	830 s	840 sst	839 m		
		797 Sch 757 st	750 ss	747 m 731 m	749 m 731 s		
	950 sSch 510 ss	983 s 965 s				870 s	
		686 st	686 m	685 m 676 m	674 st		
		623 m	615 sst	621 ss 611 s	637 sstp		
	482 sstp 422 mp	469 ss	474 m 422 s		488 ss 395 mp		443 stp 416 mp
	225 ss		290 ss		360 s 264 s 225 m 170 m		285 m 260 ss
			147 st 170 sst		190 st		

Die SiN-Schwingungen sind verhältnismäßig sicher zu lokalisieren. Wie in anderen Molekülen mit der CNSi-Gruppierung¹² liegt ν SiN wohl infolge einer geschwächten SiN-Bindung¹³ in **2** und **3** bei vergleichsweise niedrigen Wellenzahlen. **6** hingegen schließt sich mit 970/511 cm^{-1} eng an das N,N-Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin [1005/490 cm^{-1}]³ an.

Weitere wertvolle Rückschlüsse zur Struktur der Silylhydrazine lassen sich aus den NH- bzw. NH_2 -Deformationsschwingungen ziehen. So zeigen NH_2 - bzw. XNHLX-Verbindungen ($X = \text{C}, \text{N}$) eine mittelstarke IR-Bande bei 1550–1650 cm^{-1} . Liegt eine XNHSi-Gruppierung [wie in **5** oder $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHCH}_3$ ¹²] vor, so tritt diese Bande bei 1350–1380 cm^{-1} auf. In Disilylaminen SiNHSi sinkt δ NH auf 1150–1200 cm^{-1} und gibt sich als sehr starke IR-Bande deutlich zu erkennen. Schließlich soll noch erwähnt

¹² J. Goubeau und J. Jiménez-Barberá, Z. anorg. allgem. Chem. **303**, 217 (1960).

¹³ H. Bürger, Mh. Chem. **97**, 869 (1966).

4 b	5		6		Zuordnung
IR	IR	Raman	IR	Raman	
	835 sst	835 m	875 sst 855 Sch 840 sst 758 st	874 s 847 m 745 m 739 s	} ρ (Si)CH ₃
	742 m				
	571 s				?
	678 m	684 m	678 st 649 m	674 st 647 sstp	ν_{as} SiC ₃
	610 st	610 sstp	620 st	616 ss	ν_s SiC ₃
	483 m 442 s 383 s	441 sp 384 mp	482 st	410 ss 380 stp	} δ Kette
	328 s 297 s	295 ss 231 s 204 st 172 st 184 st		312 s	
				190 sst	δ_s SiC ₃

werden, daß beim Vorliegen einer (CH₃)₂N-Gruppierung stets eine scharfe IR-Bande und polarisierte Ramanlinie bei 2810—2830 cm⁻¹ beobachtet wird. Diese Schwingung fehlt in CH₃NH-Verbindungen.

Experimentelles

Alle Spektren wurden an den reinen Substanzen² vermessen. Die Raman-Spektren registrierte ein Cary-81-Gerät; es wurden 7 mm-Flüssigkeitsküvetten verwendet und Polarisationszustände mit Hilfe von Polaroid-Folien bestimmt. Die IR-Spektren wurden im Gitter-NaCl-Bereich mit einem Perkin-Elmer-221-Gerät bei verschiedenen Schichtdicken aufgenommen und mit einem Infracord überprüft. Für den KBr-Bereich stand ein Leitz-Infrarotspektrograph zur Verfügung. Da die Aussagekraft der IR-Spektren unterhalb 500 cm⁻¹ jener der Raman-Spektren unterlegen ist und kein Alternativverbot erwartet wird, wurde nur 5 zusätzlich im CsBr-Bereich mit einem Perkin-Elmer-221-Gerät vermessen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Möglichkeit zur Aufnahme der Ramanspektren sowie für ein Stipendium an H. B.