

Zur Reaktion von Hydrazinen mit Fluorsilanen und lithiierten Aminen

Uwe Klingebiel, Gerhild Wendenburg und Anton Meller*

Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Göttingen, D-3400 Göttingen,
Bundesrepublik Deutschland

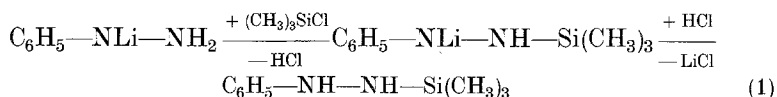
(Eingegangen 14. März 1978. Angenommen 25. April 1978)

On the Reaction of Hydrazines With Fluorosilanes and Lithiated Amines

Lithium salts of hydrazines react with fluorosilanes under formation of fluorosilylhydrazines and LiF. Five membered rings are obtained in the reaction of bis(fluorosilyl)-hydrazines with lithiated amines. The mass, ^1H - and ^{19}F -nmr spectra of the compounds are reported.

(Keywords: Fluorosilylhydrazines; ^{19}F nmr; ^{29}Si nmr; 1,3,4-Triaza-2,5-disilylacyclopentanes)

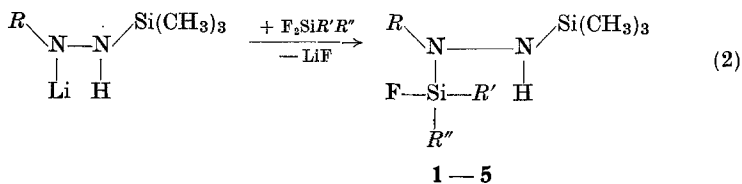
Das Reaktionsverhalten von Hydrazinen gegenüber Chlortriorganylsilanen war schon Gegenstand einiger Untersuchungen^{1,2}. So reagiert Phenylhydrazin auch als Lithiumsalz nach [Gl. (1)] mit Chlortrimethylsilan zu *N*-Trimethylsilyl-*N'*-phenylhydrazin¹.



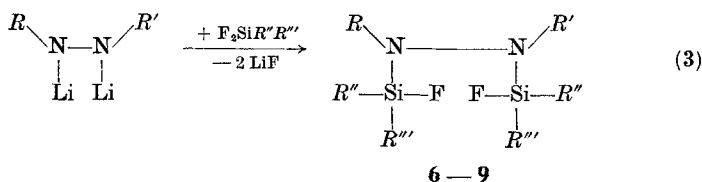
Lithiumsalze silylierter Hydrazine reagieren mit Fluorsilanen im Molverhältnis 1:1 oder 1:2 zu thermisch beständigen Fluorsilyl- bzw. Bis(fluorsilyl)-hydrazinen, die in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol und Petroether gut löslich sind³ [Gl. (2) und (3)].

Nach der erstmalig von *R. E. Bailey* und *R. West*⁴ beobachteten Wanderung von Silylgruppen an metallierten Hydrazinen ist in diesen Reaktionen ebenfalls die Bildung isomerer Verbindungen für **1—5** und **7—9** möglich. NMR-spektroskopisch konnten wir jedoch für die von

uns dargestellten Verbindungen im Anschluß an die destillative Reinigung nur das Vorliegen jeweils einer Substanz nachweisen⁵. Die Reinheit von **1**, **3** und **7** wurde außerdem analytisch durch Gaschromatographie überprüft. **8** wurde präparativ gaschromatographisch gereinigt.



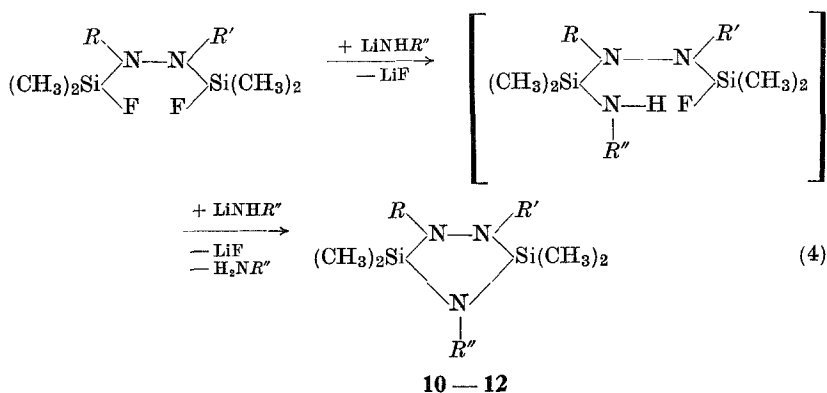
Verb.	<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>R''</i>
1	C ₆ H ₅	F	C ₆ H ₅
2	C ₆ H ₅	CH ₃	<i>s</i> -C ₄ H ₉
3	Si(CH ₃) ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
4	Si(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	<i>s</i> -C ₄ H ₉
5	Si(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉



Verb.	<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>R''</i>	<i>R'''</i>
6	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
7	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
8	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	F	<i>s</i> -C ₄ H ₉
9	C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₃	F	C ₆ H ₅

Die vierfach silylsubstituierten Verbindungen **7** und **8** sind durch Reaktion der dilithiierten Hydrazine mit Fluorsilanen leicht zugänglich^{6,7}. Isomerenbildung auf Grund einer Silylgruppenwanderung⁴ konnte auch in den destillierten Produkten **7—9** nicht nachgewiesen werden. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von **9** treten die erwarteten 2 AB-Teile auf.

Substitutionsreaktionen von *N,N'*-Bis(fluordimethylsilyl)-hydrazinen mit lithiierten Aminen verlaufen unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen im Molverhältnis 1:1 als auch 1:2 zur intramolekularen Bildung fünfgliedriger Si_2N_3 -Heterocyclen⁸, die auf anderem Reaktionswege 1965 erstmalig von *U. Wannagat* und *E. Bogusch*⁹ beschrieben wurden. Die primär entstandenen Substitutionsverbindungen reagieren mit lithiierten Aminen unter LiF-Abspaltung und Rückgewinnung der reinen Amine [Gl. (4)], so daß im Molverhältnis 1:1 etwa 50% nicht reagierten Hydrazins zurückgewonnen wird.



Verb.	<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>R''</i>
10	C_6H_5	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	C_6H_5
11	C_6H_5	C_6H_5	<i>i</i> - C_3H_7
12	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Spektroskopische Untersuchungen

Zur Strukturaufklärung der dargestellten Verbindungen wurden außer den C-, H-Elementaranalysen NMR-, Massen- und IR-Spektren herangezogen. Die Molmassenbestimmung erfolgte massenspektroskopisch. Von den Verbindungen **2**, **4**, **5** und **8** wurden zusätzlich ²⁹Si-NMR-Spektren aufgenommen.

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter sind in Tab. 1 aufgeführt.

In den ¹H-NMR-Spektren von **2**, **4**, **5** und **8** fallen die chemischen Verschiebungen der Protonen der *s*- und *i*- C_4H_9 -Gruppen in Nachbarschaft zum Silicium weitgehend zusammen, so daß hier für die δ -

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen $\delta^1\text{H}$, $\delta^{19}\text{F}$ und Kopplungskonstanten J_{HF} der dargestellten Verbindungen^a

Verb.	$\delta^1\text{H}$ [ppm] ^b		$\delta^{19}\text{F}$ [ppm] ^c	J_{HF} bzw. $J_{\text{F}_A\text{F}_B}$ [Hz]
1	0,0	Si(CH ₃) ₃	22,9	
	2,98	NH		
	6,7/7,8	SiC ₆ H ₅ /NC ₆ H ₅ ^d		
2^e	0,13	Si(CH ₃) ₃	15,8	3,9 FSiCH ₃
	0,13	SiCH ₃		
	0,7/1,8	<i>s</i> -C ₄ H ₉ ^d		
	6,8	C ₆ H ₅		
3	0,17	Si(CH ₃) ₃	31,4	
	0,40	SiCH ₃		5,7 FSiCH ₃
	7,4	C ₆ H ₅		3,0 FSiNH
4^f	0,12	Si(CH ₃) ₃	19,5	
	0,8/1,4	<i>s</i> -C ₄ H ₉ ^d		
	3,13	NH		
	7,5	C ₆ H ₅		
5^g	0,12	Si(CH ₃) ₃	21,7	
	0,97	C(CH ₃) ₃		0,9 FSiC(CH ₃) ₃
	0,9/1,2	<i>i</i> -C ₄ H ₉ ^d		
6	0,33	Si(CH ₃) ₂	30,1	6,3 FSi(CH ₃) ₂
	0,45	Si(CH ₃) ₂		6,3 FSi(CH ₃) ₂
	7,1	C ₆ H ₅		
7	0,20	Si(CH ₃) ₃	32,7	6,0 FSiCH ₃
	0,23	Si(CH ₃) ₃		
	0,28	Si(CH ₃) ₂		
	0,39	Si(CH ₃) ₂		
8^h	0,25	Si(CH ₃) ₃	22,8/25,7	42 FSiF
	0,8/1,4	<i>s</i> -C ₄ H ₉ ^d	25,0/30,0	42 FSiF
			25,0/26,4	42 FSiF
			26,9/28,9	39 FSiF
			20,0/27,8	41 FSiF
9	0,14	Si(CH ₃) ₃	24,9/30,1	39 FSiF
	7,3	C ₆ H ₅		
10	0,10	Si(CH ₃) ₃		
	0,38	Si(CH ₃) ₂		
	0,40	Si(CH ₃) ₂		
	6,2/7,2	C ₆ H ₅		
11	0,43	Si(CH ₃) ₂		
	1,17	C(CH ₃) ₂		
	3,27	NCH		
	6,9	C ₆ H ₅		
12	0,13	Si(CH ₃) ₃		
	0,31	Si(CH ₃) ₂		
	1,16	C(CH ₃) ₃		

^a 30proz. Lösung in CH₂Cl₂.

^b Interner Standard *TMS*.

^c Interner Standard C₆F₆.

^d Überlagerte Multipletts.

^e ²⁹Si-NMR: $\delta = 7,14$ (SiF), 7,64 (SiF), 10,9 (SiN) [ppm]; $J_{\text{SiF}} = 290,5; 291,7$ [Hz].

^f ²⁹Si-NMR: $\delta = -14,2; -14,5$ (SiF); 3,1; 3,0; 8,6; 8,7 (SiN) [ppm]; $J_{\text{SiF}} = 305,8$ [Hz].

^g ²⁹Si-NMR: $\delta = -1,9$ (SiF), 7,9 (SiN) [ppm]; $J_{\text{SiF}} = 319,0$ [Hz].

^h ²⁹Si-NMR: $\delta = -37,0; -36,9$ (SiF₂); 15,1 (SiN) [ppm]; $J_{\text{SiF}_2} = 291,8$ [Hz].

Werte nur Bereiche angegeben werden. In den ^{29}Si -NMR-Spektren von **2** und **4** treten im SiF-Bereich zwei Dubletts und im ^{29}Si -NMR-Spektrum von **8** im SiF₂-Bereich zwei Triplets gleich großer Kopplung auf. Im SiN-Bereich von **4** ist im ^{29}Si -NMR-Spektrum zusätzlich eine Dublizität der chemischen Verschiebungen zu beobachten. Das Erscheinungsbild der Siliciumspektren kann sowohl durch die Nachbarschaft der SiF-Gruppen zum chiralen Kohlenstoffatom des *s*-C₄H₉-Substituenten als auch durch eine Rotationshinderung verursacht werden. Die Si—N-Rotationshinderung¹⁰ wurde kürzlich anhand der ^{19}F -NMR-Spektren für bis(difluororganyl)-substituierte Hydrazine diskutiert. In den ^1H -NMR-Spektren der bis(dimethylfluor)-substituierten Verbindungen **6** und **7** treten für die (CH₃)₂SiF-Gruppen jeweils zwei Dubletts auf, im ^{19}F -NMR-Spektrum von **7** sind auch zwei Septetts unterschiedlicher chemischer Verschiebung und Fernkopplung zu beobachten, was jedoch nicht mit Sicherheit auf eine gehinderte Si—N-Rotation zurückgeführt werden kann¹¹. Die ^{19}F -NMR-Spektren von **8** und **9** hingegen zeigen magnetisch nicht äquivalente Fluoratome und somit eine Fluor-Fluor-Kopplung über den Siliciumkern, die durch eine Si—N-Rotationshinderung verursacht wird¹⁰. Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **8** treten insgesamt vier AB-Teile auf, so daß hier zusätzlich die Nachbarschaft der SiF₂-Gruppe zum chiralen C-Atom des *s*-C₄H₉-Substituenten als auch Isomerie, verursacht durch eine N—N-Rotationshinderung, diskutiert werden kann. Eine Spektrenanalyse, die durch eine Röntgenstruktur gesichert sein sollte, war jedoch nicht Ziel dieser Arbeit. Die Heterocyclen **10**—**12** zeigen die zu erwartenden NMR-Spektren.

Gegen die Bildung von Vierringsystemen als Folge umgelagerter Ausgangsverbindungen⁴ spricht das Auftreten unterschiedlicher chemischer Verschiebungen für die (CH₃)₂Si-Gruppierungen im ^1H -NMR-Spektrum von **10**.

In den IR-Spektren von **1**—**5** treten die (N—H)-Valenzschwingungen um 3340 cm⁻¹ auf. Auf Grund der Lagekonstanz weiterer Schwingungen³ wird von einer Angabe der einzelnen Spektren abgesehen.

Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in N₂-Atmosphäre ausgeführt. Druckangaben bei den Siedepunkten erfolgen in mbar. Massenspektren bei 70 eV, rel. Int. % bezogen auf den Basispeak (100%): CH 5

Spektrometer der Fa. Varian MAT; ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E-Kernresonanzgerät; ^{29}Si -NMR-Spektren: Bruker HX-8-Kernresonanzgerät.

Fluorsilyl-hydrazine 1—9

In einem 500 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden unter Rühren und Stickstoffspülung 0,1 mol des entsprechenden Hydrazins mit 0,1 mol (1—5) bzw. 0,2 mol (6—9) *n*-Butyllithium (15proz. Lösung in Hexan) versetzt. Nach beendeter Butanabspaltung wird die Aufschlammung des lithiierten Hydrazins zu einer Vorlage von 0,1 mol (1—5) bzw. 0,2 mol (6—9) des jeweiligen Fluorsilans in 100 ml Petrolether oder *THF* getropft und etwa 1 h am Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und die entstandenen Fluorsilylhydrazine bei vermindertem Druck über eine *Vigreux*-kolonne (20 cm) destilliert. 6 und 7 kristallisieren während der Destillation aus und werden aus Diethylether umkristallisiert, 8 wurde gaschromatographisch gereinigt.

N-(*Di*fluor-phenyl)silyl-*N*-phenyl-*N'*-(trimethylsilyl)hydrazin (1)

Ausb. 11 g (35%), Sdp._{0,2} 110 °C.

MS: *m/e* 321 (53) [*M*]⁺, 306 (6) [*M*-CH₃]⁺, 302 (12) [*M*-F]⁺, 230 (56) und weitere Bruchstücke.

C₁₅H₁₉F₂N₂Si₂ (321,5). Ber. C 56,04, H 5,96.
Gef. C 55,86, H 5,81.

N-(*s*-Butyl-fluor-methyl)silyl-*N*-phenyl-*N'*-(trimethylsilyl)hydrazin (2)

Ausb. 9 g (32%), Sdp._{0,1} 94 °C.

MS: *m/e* 298 (100) [*M*]⁺, 283 (11) [*M*-CH₃]⁺, 241 (22) [*M*-C₄H₉]⁺, 226 (41) und weitere Bruchstücke.

C₁₄H₂₇FN₂Si₂ (298,6). Ber. C 56,32, H 9,12.
Gef. C 56,19, H 8,89.

N-(Fluor-methyl-phenyl)silyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-hydrazin (3)

Ausb. 16 g (49%), Sdp._{0,07} 57 °C.

MS: *m/e* 314 (100) [*M*]⁺, 295 (17) [*M*-F]⁺, 280 (23) und weitere Bruchstücke.

C₁₃H₂₇FN₂Si₃ (314,6). Ber. C 49,63, H 8,65.
Gef. C 49,76, H 8,87.

N-(*s*-Butyl-fluor-phenyl)silyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-hydrazin (4)

Ausb. 22 g (63%), Sdp._{0,01} 85 °C.

MS: *m/e* 356 (100) [*M*]⁺, 341 (6) [*M*-CH₃]⁺, 326 (13) [*M*-2CH₃]⁺, 283 (41) und weitere Bruchstücke.

C₁₆H₃₃FN₂Si₃ (356,7). Ber. C 53,87, H 9,32.
Gef. C 53,63, H 9,07.

N-(*i*-Butyl-*t*-butyl-fluor)silyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-hydrazin (5)

Ausb. 27 g (80%), Sdp.₁₄ 125 °C.

MS: *m/e* 336 (23) [*M*]⁺, 263 (15) [*M*-Si(CH₃)₃]⁺, 244 (19) und weitere Bruchstücke.

C₁₄H₃₇FN₂Si₃ (336,7). Ber. C 49,94, H 11,08.
Gef. C 49,91, H 11,09.

N,N'-Bis[(fluor-dimethyl)silyl]-*N,N'*-diphenyl-hydrazin (6)

Ausb. 13 g (38 %), Schmp. 103 °C.

MS: *m/e* 336 (47) [*M*]⁺, 259 (5), 240 (69), 225 (100) und weitere Bruchstücke.C₁₆H₂₂F₂N₂Si₂ (336,5). Ber. C 57,10, H 6,59.

Gef. C 56,96, H 6,43.

N,N'-Bis[(fluor-dimethyl)silyl]-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-hydrazin (7)

Ausb. 15 g (45 %), Schmp. 94 °C.

MS: *m/e* 328 (20) [*M*]⁺, 236 (68), 221 (100) und weitere Bruchstücke.C₁₀H₃₀F₂N₂Si₄ (328,8). Ber. C 36,53, H 9,20.

Gef. C 36,71, H 9,37.

N,N'-Bis[(*s*-butyl-difluor)silyl]-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-hydrazin (8)Ausb. 25 g (60 %), Sdp. _{0,02} 85 °C.MS: *m/e* 420 (39) [*M*]⁺, 405 (7) [*M*-CH₃]⁺, 347 (6) [*M*-Si(CH₃)₃]⁺, 326 (93) und weitere Bruchstücke.C₁₄H₃₆F₄N₂Si₄ (420,8). Ber. C 39,96, H 8,62.

Gef. C 40,09, H 8,77.

N,N'-Bis[(difluor-phenyl)silyl]-*N*-phenyl-*N'*-(trimethylsilyl)-hydrazin (9)Ausb. 17 g (36 %), Sdp. _{0,03} 110 °C.MS: *m/e* 464 (48) [*M*]⁺, 394 (7), 372 (99) [*M*-FSi(CH₃)₃]⁺, 358 (25) und weitere Bruchstücke.C₂₁H₂₄F₄N₂Si₃ (464,7). Ber. C 54,28, H 5,21.

Gef. C 54,13, H 5,48.

Triaza-disila-cyclopentane (10—12)

0,1 mol der *N,N'*-Bis[(fluor-dimethyl)silyl]-hydrazine³ in 100 ml Petrolether werden unter Rühren mit 0,2 mol der entsprechenden lithiierten Amine versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog den Fluorsilyl-hydrazinen.

1,3-Diphenyl-2,5-tetramethyl-4-trimethylsilyl-1,3,4-triaza-2,5-disilacyclopentan (10)Ausb. 15 g (40 %), Sdp. _{0,02} 115 °C.MS: *m/e* 385 (100) [*M*]⁺, 370 (5) [*M*-CH₃]⁺ und weitere Bruchstücke.C₁₇H₃₁N₃Si₃ (385,9). Ber. C 59,13, H 8,10.

Gef. C 59,24, H 8,09.

1-i-Propyl-2,5-tetramethyl-3,4-diphenyl-1,3,4-triaza-2,5-disilacyclopentan (11)Ausb. 17 g (47 %), Sdp. _{0,15} 102 °C.MS: *m/e* 355 (100) [*M*]⁺, 340 (3) [*M*-CH₃]⁺ und weitere Bruchstücke.C₁₉H₂₉N₃Si₂ (355,6). Ber. C 64,17, H 8,22.

Gef. C 64,41, H 8,30.

1-t-Butyl-2,5-tetramethyl-3,4-bis(trimethylsilyl)-1,3,4-triaza-2,5-disilacyclopentan (12)Ausb. 19 g (53 %), Sdp. _{0,02} 64 °C.MS: *m/e* 361 (46) [*M*]⁺, 347 (100) [*M*-CH₃]⁺ und weitere Bruchstücke.C₁₄H₃₉N₃Si₄ (361,8). Ber. C 46,67, H 10,86.

Gef. C 46,26, H 10,57.

Literatur

- ¹ U. Wannagat, C. Krüger und H. Niederprüm, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 198 (1963).
- ² U. Wannagat, Advances Inorg. Chem. Radiochem. **6**, 225 (1964).
- ³ U. Klingebiel und A. Meller, Z. anorg. allg. Chem. **438**, 137 (1978).
- ⁴ R. E. Bailey und R. West, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 5369 (1964).
- ⁵ F. Höfler und U. Wannagat, Mh. Chem. **97**, 1598 (1966).
- ⁶ N. Wiberg, W.-Ch. Joo und W. Uhlenbrock, Angew. Chem. **80**, 661 (1968).
- ⁷ K. Seppelt und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **102**, 1247 (1969).
- ⁸ U. Klingebiel, G. Wendenburg und A. Meller, Z. Naturforsch. **32b**, 1482 (1977).
- ⁹ U. Wannagat und E. Bogusch, Inorg. nucl. Chem. Letters **1**, 13 (1965).
- ¹⁰ U. Klingebiel, Z. Naturforsch. **32b**, 1212 (1977).
- ¹¹ O. J. Scherer und U. Bültjer, Angew. Chem. **83**, 364 (1971).