

Hydrazin Silicium-Verbindungen. II¹⁾

Gemischt alkyl- bzw. aryl- und silylsubstituierte Hydrazine

VON ULRICH WANNAGAT UND WALTER LIEHR²⁾

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Es gelang, eine Reihe von substituierten Hydrazinen darzustellen, die neben Methyl- oder Phenylgruppen noch Triorganosilylgruppen enthielten. Aus der Größe und Zahl der Substituenten lassen sich Rückschlüsse auf den Bau und die Kondensationsfähigkeit der betreffenden Hydrazine ziehen

Summary

We succeeded in preparing a lot of substituted hydrazines with methyl or phenyl and triorganosilyl groups whose structures and tendency for condensation depend on the size and number of the substituents.

1. Einführung

Selbst unter verschärften Reaktionsbedingungen war es uns nicht gelungen, mehr als eine R_3Si -Gruppe pro N-Atom in das Hydrazin einzubauen¹⁾. Es resultierten stets symmetrische Bis-(triorganosilyl)-hydrazine, und auch die primär zu erwartenden Mono-(triorganosilyl)-hydrazine waren ihrer Kondensationsfreudigkeit wegen nur bei Triarylsilylderivaten zu fassen. Die Ursachen für den Mißerfolg, drei- oder vierfach silylsubstituierte Hydrazine herzustellen, konnten verschiedener Art sein:

1. Ein verbleibendes H-Atom an jedem N-Atom des Hydrazins ist so fest gebunden, daß es sich nicht unter HCl-Abspaltung mit R_3SiCl substituieren läßt.

2. Die R_3Si -Gruppe ist bereits so sperrig, daß sich aus räumlichen Gründen keine zweite R_3Si -Gruppe mehr am gleichen N-Atom einbauen läßt.

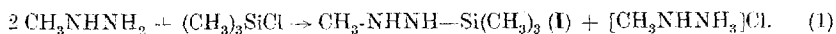
¹⁾ 1. Mitt.: U. WANNAGAT u. W. LIEHR, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 129 (1958).

²⁾ Aus der Dissertation W. LIEHR, Techn. Hochschule Aachen 1958; vgl. auch Angew. Chem. **69**, 783 (1957); **70**, 512 (1958).

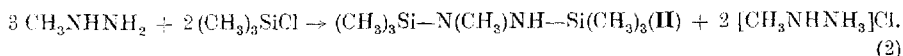
Eine Antwort auf die Fragestellungen war durch Ersatz einiger H-Atome im Hydrazin durch Alkyl- oder Phenylgruppen zu erwarten. Für die Untersuchungen wurden deshalb Methylhydrazin CH_3NHNH_2 , Phenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$, asymmetrisches und symmetrisches Dimethylhydrazin, $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NHNH}(\text{CH}_3)$, herangezogen.

2. Die Umsetzungen mit Methylhydrazinen

Methylhydrazin setzt sich in ätherischer Lösung leicht mit Trimethylchlorsilan um. Das bei der Reaktion gebildete HCl bindet sich an überschüssiges CH_3NHNH_2 und fällt als Hydrochlorid aus:

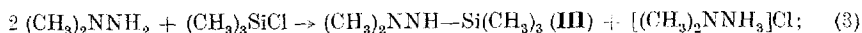


Mit weiterem $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wird auch das der CH_3 -Gruppe benachbarte H-Atom substituiert. Wählt man von vornherein stöchiometrische Ansätze, so bildet sich bei einem Verhältnis 2 CH_3NHNH_2 :1 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ fast ausschließlich N-Methyl-N'-trimethylsilyl-hydrazin (I), bei einem Verhältnis 3:2 dagegen N-Methyl-N,N'-bis-(trimethylsilyl)-hydrazin(II):



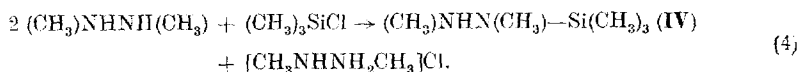
Im Methylhydrazin wird das H-Atom der NH_2 -Gruppe anscheinend schneller als das der $\text{NH}(\text{CH}_3)$ -Gruppe substituiert, da bei Ansätzen im Verhältnis 2:1 keine Anzeichen für ein isomeres $(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ oder für Gemische von I mit II und unumgesetztem CH_3NHNH_2 auftraten.

Bei asymmetrischem Dimethylhydrazin läßt sich nur 1 H-Atom ersetzen:



es resultiert das N,N-Dimethyl-N'-trimethylsilylhydrazin (III).

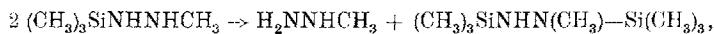
Symmetrisches Dimethylhydrazin wird in der ersten Stufe leicht zum N,N'-Dimethyl-N-trimethylsilylhydrazin (IV) umgesetzt:



Die Weitersubstitution zu einem N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-(trimethylsilyl)-hydrazin $(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ gelang dagegen nicht einwandfrei. Es ergaben sich schwache Anzeichen einer Reaktion, doch konnte an Stelle des gewünschten Produktes auch bei Ansätzen von 3 Dimethylhydrazin mit 2 R_3SiCl nur IV (zurück-) gewonnen werden.

Die dargestellten mono- und disubstituierten Derivate I bis IV der Methylhydrazine sind farblose, leicht hydrolysierbare Flüssigkeiten

und in ihren Eigenschaften den Trialkylsilylhydrazinen¹⁾ ähnlich. Die ausgeprägte Tendenz der Mono-trialkylsilyl-hydrazine $R_3SiNHNH_2$, zu disubstituierten Hydrazinen zu kondensieren, ist bei den Trimethylsilylderivaten der Methylhydrazine allerdings nahezu erloschen. Nur das N-Trimethylsilyl-N'-methylhydrazin scheint bei der Destillation in geringem Umfang Methylhydrazin abzuspalten:



so daß sich im Hinblick auf die Kondensationsfreudigkeit die Abstufung $H_2N-NHSiR_3$ (sehr leicht) $>$ $CH_3NH-NHSiR_3$ (noch beobachtbar) $>$ $(CH_3)_2N-NHSiR_3$ (sehr schwer) ergibt.

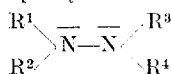
3. Die Umsetzungen mit Phenylhydrazin

Die Darstellung der Trialkylsilylderivate des Phenylhydrazins **V** bis **VII** (vgl. Tab. 1) verläuft glatt in ätherischer Lösung gemäß



Tabelle 1

Dargestellte gemischt methyl- bzw. phenyl- und triorganosilylsubstituierte Hydrazine



Lfd. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Summen- formel	Sdp. °C	Torr	n _D	°C
I	CH ₃	H	H	Si(CH ₃) ₃	C ₄ H ₁₄ N ₂ Si	96—97	760		
II	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	H	Si(CH ₃) ₃	C ₇ H ₂₂ N ₂ Si ₂	73—75	40	1,3820	(19)
III	CH ₃	CH ₃	H	Si(CH ₃) ₃	C ₅ H ₁₆ N ₂ Si	100	760	1,4018	(22)
IV	CH ₃	H	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	C ₅ H ₁₆ N ₂ Si	61—63	260	1,3818	(20)
V	C ₆ H ₅	H	H	Si(CH ₃) ₃	C ₉ H ₁₆ N ₂ Si	115—116	12	1,5409	(19)
VI	C ₆ H ₅	H	H	Si(C ₂ H ₅) ₃	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ Si	118—120	0,5	1,5210	(20)
VII	C ₆ H ₅	H	H	Si(C ₃ H ₇) ₃	C ₁₅ H ₂₈ N ₂ Si	145	1	1,4918	(20)
VIII	C ₆ H ₅	H	H	Si(C ₆ H ₅) ₃	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ Si	Schmp.	82°		

Es handelt sich um farblose, unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten. Das analog in benzolischer Lösung dargestellte N-Triphenylsilyl-N'-phenylhydrazin (**VIII**) ist eine aus Benzin (Sdp. 110/120°) kristallisierende, gelblich-weiße Substanz vom Schmp. 80—82°. Zweifach silylsubstituierte Phenylhydrazine konnten bei den Umsetzungen nicht erhalten werden*).

*) Anmerkung bei der Korrektur: Dies gelang jüngst H. GILMAN u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. **80**, 4533, Sept. 1958) über die Dilithium-diphenylhydrazine. $(C_6H_5)_3Si-N(C_6H_5)-NH-C_6H_5$, F. 138—139°, sowie $(C_6H_5)_3Si-N(C_6H_5)-(C_6H_5)N-Si(C_6H_5)_3$, F. 265—266°.

Bei der Reinigung des Triäthylsilyl- und des Tripropylsilylphenylhydrazins (VI, VII) zeigte sich ein eigenartiger Farbeffekt. Die reinen, destillierten Substanzen, die unter trockenem Stickstoff in einem mit einem Trockenröhrchen (Ätznatron; Blangel) versehenen Vorlagekölbchen aufbewahrt wurden, färbten sich bei Luftzutritt von der Oberfläche her tiefblau (kupfertetramminion-farben). Diese Blaufärbung war aber vergänglich, die Flüssigkeit nach einigen Tagen nur noch gelblich gefärbt. Der Effekt der Blaufärbung konnte in mehreren Ansätzen reproduziert werden. Das Absorptionsspektrum war bei beiden Substanzen identisch (Abb. 1); das Maximum lag bei 590 m μ . Verhindert man den Luftzutritt (abgeschmolzene Ampullen), so bleiben die frisch destillierten Substanzen farblos. Leitet man trockenen Sauerstoff ein, so tritt die Blaufärbung nicht auf; nur der bräunlich gelbe Endfarbton stellt sich viel schneller ein. Frisch destilliertes, blaues und vergilbtes Reaktionsprodukt zeigten keine erkennbaren Unterschiede in den Analysenwerten. Das färbende Agens kann demnach wohl nur

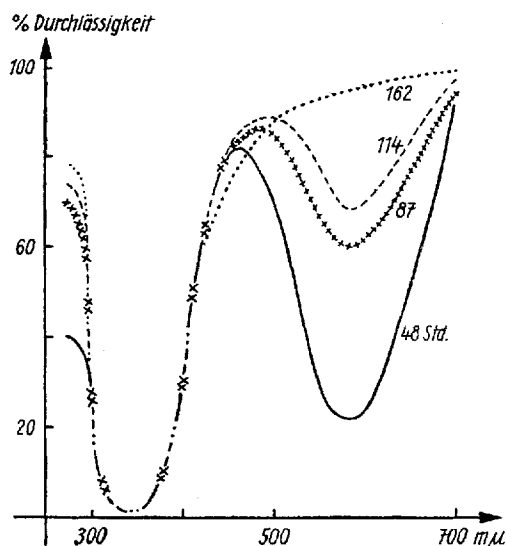


Abb. 1. Absorptionsspektrum der blauen Substanz aus N-Phenyl-N'-triäthylsilyl-hydrazin (nach 48–162 Stunden Luft-O₂-Einwirkung)

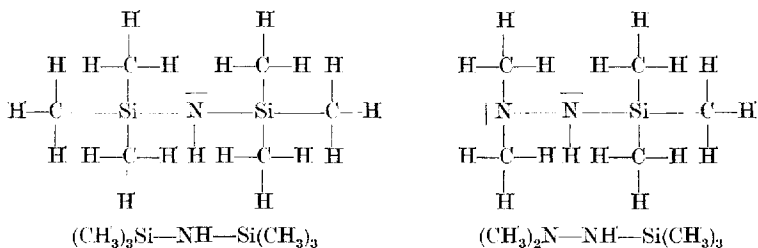
in geringen Mengen in der unveränderten Hauptsatzsubstanz VI bzw. VII vorliegen. Man wird die Ursache der Färbung in Autoxydationsvorgängen, durch Spuren von Wasser begünstigt, zu suchen haben. Die naheliegende Vermutung, daß sich Azokörper wie C₆H₅N=NSiR₃ gebildet haben könnten, ließ sich nicht beweisen. Versuche, ein dem C₆H₅N=NC(C₆H₅)₃ analoges C₆H₅N=NSi(C₆H₅)₃ zu synthetisieren, haben bisher zu keinem Erfolg geführt.

4. Konstitutionsfragen

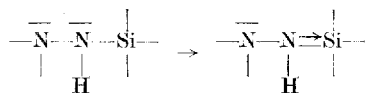
Von den eingangs angeführten beiden Fragen läßt sich die erste glatt beantworten: eine Substituierung durch eine Silylgruppe ist auch dann noch möglich, wenn nur noch ein H-Atom pro N-Atom im Hydrazin vorhanden ist (vgl. II, IV). Gegen die Einführung zweier SiR₃-Gruppen pro N-Atom scheinen sterische Gründe zu sprechen, ebenso gegen die Substituierung mit -SiR₃, wenn bereits eine C₆H₅-Gruppe am N-Atom steht. Es lassen sich wohl Verbindungen wie z. B. R₃Si-N(C₆H₅)NH-SiR₃ oder R₃Si-N(CH₃)N(CH₃)-SiR₃ mit Kalottenmodellen aufbauen, allerdings wirken alle diese Modelle dann sehr kompakt und starr und sind um die C₆H₅-N-Achse oder die N-N-Achse nicht mehr frei drehbar. Da der erste Schritt der Substituierung in der Ausbildung einer koor-

dinativen $\begin{array}{c} | \\ -\text{N} \rightarrow \text{Si} \\ | \end{array}$ -Bindung gesucht werden muß, ist es leicht

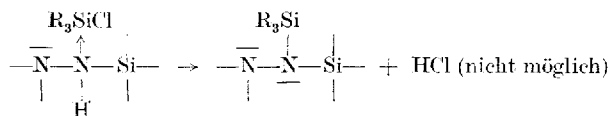
denkbar, daß etwa im $\text{R}_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{NH}-\text{CH}_3$ das freie Elektronenpaar durch die Substituenten weitgehend abgeschirmt ist; das R_3SiCl kann sich nicht mehr genügend annähern, um die $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ -Bindung auszubilden. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß selbst bei den Derivaten des Ammoniaks die Darstellung eines $\text{N}(\text{SiR}_3)_3$ mit $\text{R} = \text{Alkyl- oder Aryl}$ bisher nicht bekannt geworden ist, wohl aber mit $\text{R} = \text{H}$ oder Cl ³⁾⁴⁾. Es wäre möglich, daß zwei R_3Si -Gruppen ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) am N-Atom des NH_3 einen größeren als einen Tetraederwinkel bilden und somit die Einführung einer dritten SiR_3 -Gruppe durch Abschirmung verhindern. Diese Überlegungen lassen sich leicht auf Hydrazinverbindungen übertragen, wenn man eine R_3Si -Gruppe beim NH_3 einer substituierten NH_3 -Gruppe beim Hydrazin gegenüberstellt:



Die wahrscheinlichste Deutung für das Ausbleiben einer zweifachen Substitution durch SiR_3 -Gruppen an einem N-Atom des Hydrazins scheint aber in der Ausbildung einer $p\pi-d\pi$ -Bindung zwischen N-Atom und benachbartem Si-Atom zu liegen:



Das freie Elektronenpaar des N steht damit nicht mehr zur Verfügung, um ein weiteres R_3SiCl primär additiv zu binden und daraus sekundär unter HCl -Abspaltung eine $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ -Gruppierung aufzubauen:



³⁾ A. STOCK U. K. SOMIESKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 740 (1921).

⁴⁾ A. PFLUGMACHER U. H. DAHMEN, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 184 (1957).

5. Experimentelles

1. Ausgangsstoffe

Methylhydrazin wurde nach HATT⁵⁾ aus Benzalazin mit Dimethylsulfat in einer Gesamtreaktionsausbeute von 30% dargestellt und je einmal über NaOH und BaO destilliert; Sdp. 86—87°.

Phenylhydrazin und N,N-Dimethylhydrazin standen als Handelsware zur Verfügung; sie wurden lediglich getrocknet und gereinigt.

N,N'-Dimethylhydrazin erhielten wir nach FOLPMERS⁶⁾ aus Dibenzoylhydrazin mit Dimethylsulfat über das Dimethyldibenzoylhydrazin (Schmp. 77—79°) und das N,N'-Dimethylhydrazindihydrochlorid (Schmp. 166°) in einer Gesamtreaktionsausbeute von 32%; es wurde durch Destillation über NaOH, dann über BaO gereinigt. Sdp. 81°.

Zur Darstellung von Trimethyl-, Triäthyl-, Tri-n-propyl- und Triphenylchlorsilan vgl. 1. Mitteilung¹⁾.

2. Darstellung der gemischt alkyl- oder aryl- und triorganosilylsubstituierten Hydrazine

Zu 1 Mol wasserfreiem, organisch substituiertem Hydrazin, in 30—50 ml Äther gelöst, werden langsam unter kräftigem Rühren und Kühlung mit Leitungswasser in N₂-Atmosphäre $\frac{1}{2}$ Mol Triorganochlorsilan (zur Darstellung der einfach substituierten Hydrazine; bei zweifach silylsubstituierten $\frac{2}{3}$ Mol R₃SiCl), in 30—50 ml absol. Äther (bei R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇) oder Benzol (bei R = C₆H₅) gelöst, zutropft. Man rühre noch 15 bis 25 Stunden nach, da das primär ausfallende organisch substituierte Hydrazinhydrochlorid stets etwas Alkyl- oder Phenylhydrazin einschließt, nutsche es dann ab und wasche mit etwas Äther bzw. Benzol nach. Die Ausbeuten an den Alkyl- oder Phenylhydraziniumchloriden lagen in allen Fällen oberhalb 85%, oft bei 95%. Die ätherische (benzolische) Lösung wird durch Abdampfen im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und das verbliebene Produkt fraktioniert destilliert oder, sofern es kristallisiert vorliegt, mit Äther in einer SOXLETH-Apparatur extrahiert und fraktioniert kristallisiert. Alle Operationen sind möglichst unter Feuchtigkeitsausschluß durchzuführen.

3. Die einzelnen dargestellten substituierten Hydrazine

N-Methyl-N'-trimethylsilylhydrazin, I, C₄H₁₄N₂Si; Sdp. 96—97°. Ausbeute an (CH₃NHNH₃)Cl: 99,5%. Analysen vgl. Tab. 2.

N-Methyl-N,N'-bis-(trimethylsilyl)-hydrazin, II, C₇H₂₂N₂Si₂; Sdp.₄₀ 73 bis 75°; n_D¹⁹ 1,3820; D₄¹⁹ 0,77076. 95% Ausbeute an (CH₃NHNH₃)Cl mit % CH₃NHNH₂ ber.: 55,70; gef. 54,9; 54,8.

N,N-Dimethyl-N'-trimethylsilylhydrazin, III, C₆H₁₆N₂Si; Sdp. 100°; n_D²² 1,4018; D₄⁰ 0,96585. Ausbeute an [(CH₃)₂NNH₃]Cl: 91%.

N,N'-Dimethyl-N-trimethylsilylhydrazin, IV, C₅H₁₆N₂Si, strukturisomer mit III, Sdp.₂₆₀ 61—63°; n_D²⁰ 1,3818. Ausbeute an [(CH₃)NHN(CH₃)H₂]Cl: 87,5%.

Bei 2 Ansätzen, die auf ein N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-(trimethylsilyl)-hydrazin C₈H₂₄N₂Si hienzielen (Si-komponente: Hydrazinkomponente := 2:3), fiel wohl nahezu

⁵⁾ H. H. HATT, Org. Syntheses, Vol. II, 395.

⁶⁾ T. FOLPMERS, Org. Syntheses, Vol. II, 208.

Tabelle 2
 Analysendaten der dargestellten Silylhydrazine I bis VIII

		% C	% H	% N	% Si	Mol.-Gew.
I	ber.:	40,63	11,93	23,70		
	gef.:	40,81	12,20	22,92		
II	ber.:	44,16	11,64	14,95		
	gef.:	44,19	11,41	14,93		
III	ber.:	45,40	12,20			132
	gef.:	45,42	11,93			134
IV	ber.:	45,40	12,20			132
	gef.:	44,65	11,84			135
V	ber.:	59,95	8,94	15,56		180
	gef.:	60,41	8,65	15,34		170
VI	ber.:	64,81	9,97	12,61		222
	gef.:	64,83	10,12	11,74		217
VII	ber.:	68,12	10,67			
	gef.:	67,62	10,59			
VIII	ber.:	78,65	6,05		7,66	
	gef.:	78,46	6,10		7,86	

die berechnete Menge an $[(\text{CH}_3)\text{NHN}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}$ aus (95%; bei alleinigem Umsatz zu IV wären theoretisch nur 75% zu erwarten gewesen), doch war bei der anschließenden fraktionierten Destillation immer nur (noch verunreinigtes) IV herauszuschneiden: Sdp.₃₈₀ 77°; Spd.₂₈₀ 68–69°. Analyse: gef. % C 44,20; 44,45; 42,94; 42,93; % H 11,00; 10,90; 11,10; 11,15. Ber.: für IV siehe Tab. 2, für $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}_2$ % C 47,03; % H 11,84.

N-Phenyl-N'-trimethylsilylhydrazin, V, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Si}$, Sdp._{0,5} 72–74°; Sdp.₁₂ 115–116°; n_D^{19} 1,5409; D_4^{20} 0,9768. Ausbeute an $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_3)\text{Cl}$: 93%; % $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ ber.: 74,79; gef. 74,71.

N-Phenyl-N'-triäthylsilylhydrazin, VI, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}$; Sdp._{0,5} 118–120°; Sdp.₁ 129–130°; n_D^{25} 1,5110; n_D^{30} 1,5210; n_D^{18} 1,5218. Ausbeute an $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_3)\text{Cl}$: 95%.

N-Phenyl-N'-tri-n-propylsilylhydrazin, VII, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}$; Sdp.₁ 145,5°; 1,4918. Ausbeute an $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_3)\text{Cl}$: 90%.

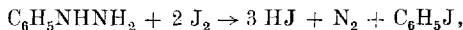
N-Phenyl-N'-triphenylsilylhydrazin, VIII, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}$; dargestellt in benzolischer Lösung. Ausbeute an $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_3)\text{Cl}$: 80%; Ausbeute an kristallinem Rohprodukt nach Abdampfen des Lösungsmittels: 75%. Aus trockenem Benzin (Sdp. 110 bis 120°) schwachgelbliche Kristalle, Schmp. 80–82°.

4. Analysenmethoden und Messung der physikalischen Daten

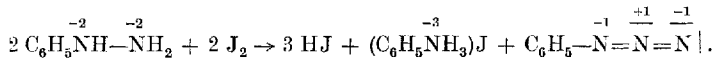
Zur Bestimmung von C, H, Si und Molekulargewicht sowie zur Messung von n_D und D_4 vgl. 1. Mitteilung¹⁾.

Die N-Werte wurden stets als Hydrazin-, nicht als Gesamtstickstoff ermittelt, und zwar nach Hydrolyse der Silicium-Hydrazin-Verbindungen, bei der sich die Hydrazin-

komponente zurückbildet. Das Phenylhydrazin läßt sich dann in stark verdünnter Lösung nach v. MEYER jodometrisch titrieren⁷⁾:



wobei aber die vorgelegte J_2 -Lösung dem Phenylhydrazin gegenüber mindestens doppelt-molar sein muß, da andernfalls die Oxydation nur bis zur Stufe des Azids erfolgt:



Das Hydrolyseprodukt wurde daher der vorgelegten, im Überschuß vorhandenen J_2 -Lösung zugefügt, der J_2 -Überschuß nach einiger Zeit mit arseniger Säure zurücktitriert.

Dem Phenylhydrazin analog kann das Methylhydrazin titriert werden. Die Silyl-derivate der Dimethylhydrazine kontrollierten wir dagegen lediglich über die C- und H-Werte sowie die Molekulargewichte.

⁷⁾ E. v. MEYER, J. prakt. Chem. **36**, 115 (1887).

Aachen, Institut für anorganische Chemie und für Elektrochemie der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1958.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Professor Dr. Günther Rienäcker, Berlin N 4, Hessische Str. 1-2;
für den Anzeigenteil: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C 1, Thomaskirchhof 20,
Ruf 21005. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 5; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1,
Salomonstraße 18B; Fernruf: 27681 und 27682. ZLN 5058

Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 62/59