

Oskar Glemser und Horst Klüver

Einige Silicium-Stickstoff-Spaltungsreaktionen an *N,N*-Dimethyl-*N',N'*-bis(trimethylsilyl)-hydrazin

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 15. Juli 1970)



Bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{NN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**1**) mit COF_2 entsteht $[(\text{CH}_3)_2\text{NNCO}]_2$ (**2**). Die Reaktion von **1** mit POF_3 in Acetonitril führt zu $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{POF}_2)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**3**). Mit $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ setzt sich **1** zu einer Verbindung um, die mit Säuren weiter zu $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{H})\text{POF}_2$ (**4**) reagiert. Die Verbindung **4** ist auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von **3** zu isolieren. Bei der Umsetzung von **1** mit POCl_3 ist $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{POCl}_2)_2$ (**5**) zu gewinnen. Analog zu **3** ist aus PSF_3 mit **1** $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{PSF}_2)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**6**) erhältlich.

Some Cleavage Reactions of the Silicon-Nitrogen Bond in *N,N*-Dimethyl-*N',N'*-bis(trimethylsilyl)hydrazine

The combination of $(\text{CH}_3)_2\text{NN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**1**) with COF_2 produces $[(\text{CH}_3)_2\text{NNCO}]_2$ (**2**). The reaction of **1** with POF_3 in acetonitrile leads to $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{POF}_2)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**3**). Treatment of **1** with $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ yields a compound which reacts further with acids to give $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{H})\text{POF}_2$ (**4**). Compound **4** is also isolated as a secondary product in the preparation of **3**. The combination of **1** with POCl_3 yields $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{POCl}_2)_2$ (**5**). An analogue of compound **3**, $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{PSF}_2)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**6**), is produced by the reaction of PSF_3 with **1**.



In den vergangenen Jahren ist eine große Zahl von Spaltungsreaktionen mit *N*-silylsubstituierten Aminen beschrieben worden¹⁾. Obwohl auch eine Anzahl *N*-silylsubstituierter Hydrazine bekannt ist^{2–5)}, kann man in der Literatur nur wenig über Spaltungsreaktionen an diesen Verbindungen finden⁶⁾. Substitutionen an Hydrazinen sind bisher nur selten aufgeführt⁷⁾. Versuche, Hydrazinsalze mit Phosphorhalogeniden zur Reaktion zu bringen, ergaben Polymere⁸⁾. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir Umsetzungen von COF_2 , POF_3 , $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ und POCl_3 mit *N,N*-Dimethyl-*N',N'*-bis(trimethylsilyl)-hydrazin (**1**). Die käufliche Ausgangsverbindung $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ lässt sich mit hinreichend guten Ausbeuten in **1** umwandeln²⁾.

¹⁾ O. Scherer, Organometallic Chem. Reviews [Amsterdam] A, 3, 281 (1968).

²⁾ U. Wannagat und H. Niederprüm, Z. anorg. allg. Chem. **310**, 32 (1961).

³⁾ U. Wannagat und H. Niederprüm, Angew. Chem. **71**, 574 (1959).

⁴⁾ N. Wiberg, W.-Ch. Joo und W. Uhlenbrock, Angew. Chem. **80**, 661 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 640 (1968).

⁵⁾ K. Seppelt und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **102**, 1247 (1969).

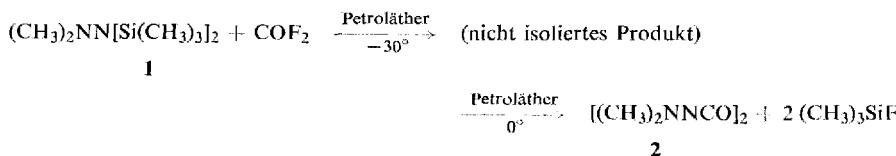
⁶⁾ K. Niedenzu, P. Fritz und W. Weber, Z. Naturforsch. **22b**, 225 (1967).

⁷⁾ H. W. Roesky, Z. Naturforsch. **24b**, 818 (1969).

⁸⁾ E. F. Moran und D. P. Reider, Inorg. Chem. **8**, 1550 (1969).

1. $[(CH_3)_2NNCO]_2$ (2)

In Petroläther reagiert COF_2 mit **1** bei -30° unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan. Das dabei entstehende Produkt ist instabil. Beim Erwärmen auf 0° wird weiteres $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ frei und **2** fällt aus, gemäß

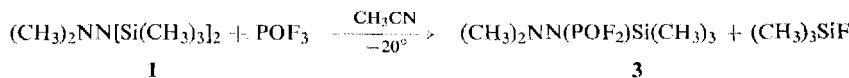


Bis(dimethylamino)isocyanat (2) ist ein farbloser Festkörper (Zers.-P. 105°), der im Hochvakuum sublimierbar ist.

Das ^1H -NMR-Spektrum in Dioxan (äußerer Standard Tetramethylsilan) zeigt ein Singulett bei ~ 2.97 ppm.

2. $(CH_3)_2NN(POF_2)Si(CH_3)_3$ (3)

Bei der Umsetzung von **1** in Acetonitril mit POF_3 bei -20° bildet sich *N,N*-Di-methyl-*N'*-trimethylsilyl-*N'*-difluorophosphoryl-hydrazin (**3**), gemäß



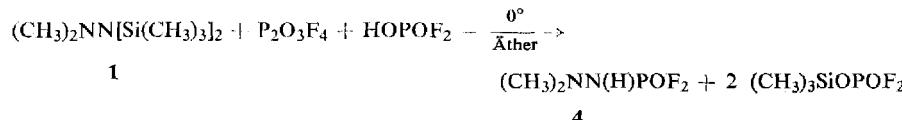
3 ist eine farblose Flüssigkeit (Sdp.14 59°), die sich an der Luft zersetzt. Die NMR-Spektren wurden unter denselben Bedingungen wie bei 6 gemessen.

Tab. 1. NMR-Daten von $(CH_3)_2NN(POF_2)Si(CH_3)_3$ (3)

Gruppe	Kopplungskonstante	Chem. Verschiebung	Multiplizität
¹ H	CH ₃ (N)	$J_{H,F} \sim 1.5$ Hz	Triplett vom
		$J_{H,P} \sim 2.5$ Hz	Dublett
¹⁹ F	CH ₃ (Si)	$J_{H,F} \sim 0.75$ Hz	Triplet
	P - F	$J_{F,P} 1062.5$ Hz	Dublett
³¹ P	P - F	$\delta_P + 44.8$ ppm	Triplet

3. $(CH_3)_2NN(H)POF_2$ (4)

Diese Verbindung bildet sich in Ausbeuten von 10–60 % bei der Umsetzung von $P_2O_3F_4$ (das noch etwas $HOPOF_2$ enthielt) mit **1** in Äther, gemäß



N,N-Dimethyl-*N'*-difluorophosphoryl-hydrazin (4) ist ein farbloser, gut kristallisierbarer Festkörper (Schmp. 75°), der bei 20 Torr sublimierbar ist. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer 50proz. Lösung von 4 in Hexafluorbenzol (äußerer Standard $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$) zeigt ein Singulett. Ein Signal des *N*-ständigen Protons kann nicht beobachtet werden.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum einer 50 proz. Lösung in Äther (äußerer Standard CCl_3F) erscheint ein verbreitetes Dublett.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum – Meßbedingungen wie beim ^1H -NMR-Spektrum (äußerer Standard Phosphorsäure) sind erwartungsgemäß Triplets vom Dublett zu finden.

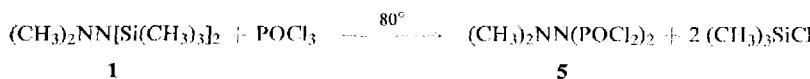
Tab. 2. NMR-Daten von $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{H})\text{POF}_2$ (4)

Gruppe	Kopplungskonstante	Chem. Verschiebung	Multiplizität
^1H CH ₃ (N)		$\delta_{\text{H}} \sim 2.48$ ppm	Singulett
^{19}F P- F	$J_{\text{F},\text{P}} 1000$ Hz	$\delta_{\text{F}} 85.21$ ppm	Dublett
^{31}P F- P	$J_{\text{P},\text{H}} \sim 48$ Hz	$\delta_{\text{P}} 8.3$ ppm	Triplets vom Dublett

Verbindungen mit ähnlichen Gruppierungen wurden durch die Umsetzung von Hydrazinen mit $P_2O_3F_4$ und POF_2Cl gewonnen⁷⁾.

4. $(CH_3)_2NN(POCl_2)_2$ (5)

1 reagiert mit POCl_3 ohne Lösungsmittel bei 80° unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan, gemäß



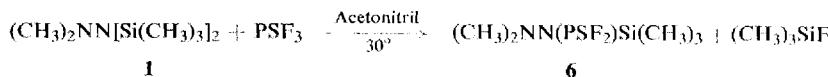
N,N-Dimethyl-*N,N'*-bis(dichlorophosphoryl)-hydrazin (**5**) ist ein farbloser, im Hochvakuum destillierbarer Festkörper (Schmp. 64°), der aus Petroläther umkristallisiert werden kann.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der geschmolzenen Substanz (äußerer Standard $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$) zeigt ein scharfes Triplet mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1.



5. $(CH_3)_2NN(PSF_2)Si(CH_3)_3$ (6)

Im Stahlautoklaven setzt sich **1** mit PSF_3 in Gegenwart von Acetonitril bei $+30^\circ$ unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan um, gemäß



6 ist eine farblose, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit (Sdp._{0.005} 72°). Im ¹H-NMR-Spektrum (äußerer Standard (CH₃)₄Si) treten zwei Signale im Gesamtintensitätsverhältnis 2 : 3 für die magnetisch nicht äquivalenten Methylgruppen auf.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum (externer Standard CFCl_3) weist bei $+32^\circ$ ein verbreitertes Dublett auf.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (äußerer Standard Phosphorsäure) erscheint ein Triplet.

Tab. 3. NMR-Daten für $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{PSF}_2)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (6)

Gruppe	Kopplungskonstante	Chem. Verschiebung	Multiplizität
^1H	$J_{\text{H},\text{P}} \sim 2.1$ Hz	$\delta_{\text{H}} = 2.88$ ppm	Tripletts vom Dublett
	$J_{\text{H},\text{F}} \sim 1.5$ Hz		
^{19}F	$J_{\text{H},\text{F}} \sim 0.7$ Hz	$\delta_{\text{H}} = -0.42$ ppm	Triplet
^{31}P	$J_{\text{F},\text{P}} 1138$ Hz	$\delta_{\text{F}} = +96.13$ ppm	Dublett
		$\delta_{\text{P}} = -67.31$ ppm	Triplet

Herrn Dr. S. P. von Halasz und Herrn Dr. U. Biermann danken wir für aufschlußreiche Diskussionen, Herrn Dr. E. Niecke für die Messung der NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung²⁾ von $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ (1) diente das handelsübliche unsymmetrische Dimethylhydrazin⁹⁾. Nach bekannten Vorschriften wurden dargestellt: COF_2 ¹⁰⁾, PSF_3 ¹¹⁾ und POF_3 ¹²⁾. $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ wurde aus HOPOF_2 ¹³⁾ und P_4O_{10} gewonnen¹⁴⁾.

1. *Bis(dimethylaminoisocyanat) (2):* Zu 20.4 g (100 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ (1) in 50 ccm Petroläther (Siedebereich 40–60°) werden unter Kühlung (-30°) und starkem Rühren über einen auf -80° gekühlten Rückflußkühler 13.2 g (200 mMol) COF_2 getropft. Nicht umgesetztes COF_2 , wird in einer dem Reaktionskolben nachgeschalteten Kühlzelle (-198°) aufgefangen. Nachdem 100 mMol COF_2 eingegeben sind (in der Kühlzelle sind dann 100 mMol COF_2), wird langsam auf 0° erwärmt. Es fällt ein farbloser Festkörper aus. Das gebildete $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und das Lösungsmittel werden bei 0° i. Vak. in eine Kühlzelle abgezogen, der Festkörper bei 0.005 Torr sublimiert (2 mal); das Produkt ist dann rein. Ausb. 4.0 g (24%). Bei 105° zersetzt sich 2, ohne zu schmelzen.

Massenspektrum (m/e): 172 M^+ (8.5%), 86 $(\text{CH}_3)_2\text{NNCO}^+$ (64.6%), 58 $(\text{CH}_3)_2\text{NN}^+$ (30.7%), 44 $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$ (5.4%), 43 CH_3NN^+ (100%), 42 NCO^+ (20%), 28 CO^+ und N_2^+ (7.7%).

Ein IR-Spektrum der Lösung des Zwischenproduktes zeigt bereits die charakteristische $\text{C}=\text{O}$ -Bande bei 1950/cm.

IR (KBr-Preßling): $\nu_{\text{C}-\text{H}} 2980$ st, $\nu_{\text{C}-\text{O}} 1700$ sst, $\delta_{\text{C}-\text{H}} 1450$ st, 1180 s, 1140 s, $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 1015 st, $\nu_{\text{N}-\text{N}}$ 850 m, 750 sst und weitere Deformationsschwingungen bei 730 m, 700 s, 610 s, 585 s, 540 s, 475 m, 445/cm m.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ (172.2) Ber. C 41.86 H 7.01 N 32.54

Gef. C 41.28 H 6.86 N 31.97 Mol.-Gew. 175 (osmometr. in Hexan)

2. *N,N-Dimethyl-N'-trimethylsilyl-N'-difluorophosphoryl-hydrazin (3):* In einem 100-ccm-Zweihalskolben, versehen mit zwei Rückflußkühlern, werden 20.4 g (100 mMol) 1 vorgelegt

9) Fa. Fluka AG.

10) F. S. Fawcett, C. W. Tullock und D. D. Coffman, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4275 (1962).

11) H. S. Booth und F. B. Dutton, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2937 (1939).

12) C. W. Tullock und D. D. Coffman, J. org. Chemistry **25**, 2016 (1960).

13) Fa. Ozark Mahoning Com., Tulsa, Oklahoma, USA.

14) E. A. Robinson, Canad. J. Chem. **40**, 1725 (1962).

und mit 25 ccm Acetonitril überschichtet. Die Rückflußkühler müssen auf -45° gehalten werden, der Reaktionskolben wird auf -20 bis -30° gekühlt. Zur stark gerührten Mischung von **1** mit Acetonitril werden langsam 11.4 g (110 mMol) POF_3 getropft. Nachdem die zuerst trübe Lösung klar geworden ist, wird die Reaktion abgebrochen und das Gemisch langsam aufgetaut. Durch mehrfache fraktionierte Destillation an einer getrockneten Drehbandkolonne erhält man 3.1 g farblose Flüssigkeit und einen braunen ölichen Rückstand, aus dem geringe Mengen **4** gewonnen werden können (Sdp. 14° 59%). Ausb. 14% **3** (bez. auf **1**).

3 zersetzt sich spontan an der Luft und reagiert mit Wasser explosionsartig.

Im Massenspektrum treten neben dem Molekülpeak (m/e) 216 (1.1%) viele Bruchstücke von Zersetzungs- und Reaktionsprodukten auf, die offenbar im Einlaßsystem des Meßgerätes entstehen.

IR (Kapillarfilm zwischen KBr-Platten): ν_{C-H} 3020 m, δ_{C-H} 1490 m, ν_{P-O} 1370 m, ν_{Si-C} 1260 m, ν_{P-F} 1065 st, ν_{N-N} ? 855 m, δ_{Si-C} 845 und weitere Banden bei 740 m, 730 m, 700 s, 645 s, 596 st, 570 s, 540 m, 527 m, 492 m und 476/cm m.

$C_5H_{15}F_2N_2OPSi$ (216.2) Ber. C 27.77 H 6.99 F 17.57 N 12.96 P 14.34

Gef. C 27.52 H 6.90 F 17.02 N 12.17 P 13.77

3. *N,N-Dimethyl-N'-difluorophosphoryl-hydrazin* (**4**): In einem 100-ccm-Zweihalskolben werden 20.4 g (100 mMol) **1** und 50 ccm Äther vorgelegt. Unter Eiskühlung wird ein Gemisch von 21.6 g (120 mMol) $P_2O_3F_4$ und 9.0 g (90 mMol) $HOPOF_2$ langsam zugetropft. Nach langsamem Erwärmen auf 20° werden die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte bei 1 Torr in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle abgezogen. Die zurückbleibende hellgelbe ölige Flüssigkeit wird sublimiert. Es scheiden sich bei $55^\circ/0.01$ Torr farblose Kristalle ab (Schmp. 75°). Ausb. 4.0 g **4** (28%, bez. auf **1**).

Massenspektrum (m/e): 144 M^+ 89.5% (Molekülpeak), 114 $NNHPOF_2$ 8.6%, 104 POF_3^+ 3.2%, 102 $HOPOF_2^+$ 68%, 85 POF_2^+ 43.2%, 59 $(CH_3)_2NNH^+$ 100%, 50 PF^+ 3.6%, 47 PO^+ 4.1%, 44 $(CH_3)_2N^+$ 37.3%, 43 CH_3NN^+ 99%, 42 $(CH_3)_2N^+$ 98.2%. Auch diese Probe zersetzt sich bereits im Einlaßsystem merklich, wie aus den Peaks bei 104 und 102 hervorgeht.

$C_2H_7F_2N_2OP$ (144.1) Ber. C 16.68 H 4.89 F 26.37 N 19.45 P 21.5

Gef. C 16.75 H 5.02 F 26.30 N 19.20 P 20.5

4. *N,N-Dimethyl-N',N'-bis(dichlorophosphoryl)-hydrazin* (**5**): In einem 100-ccm-Kolben werden 20.4 g (100 mMol) **1** mit 45.6 g (300 mMol) $POCl_3$ versetzt und unter Rühren im Ölbad auf 80° erwärmt. Das entstandene Trimethylchlorsilan wird ständig in einen Kolben abdestilliert. Nachdem die berechnete Menge $(CH_3)_3SiCl$ entstanden ist, wird die zurückbleibende ölige Flüssigkeit i. Vak. von überschüssigem $POCl_3$ befreit. Der entstandene Festkörper kann bei $99^\circ/0.01$ Torr destilliert werden. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (Siedebereich $40-60^\circ$) erhält man 15.0 g der reinen Verbindung **5** (Schmp. 64°). Ausb. 51% (bez. auf **1**).

Massenspektrum (m/e): 292 M^+ (1.1%), 249 $HN(POCl_2)_2^+$ (23.8%), 214 $HNPOClPOCl_2^+$ (5.6%), 175 $(CH_3)_2NNPOCl_2^+$ (52.8%), 117 $POCl_2^+$ (1.1%), 101 PCl_2^+ (42.1%), 61 NPO^+ (43.9%), 47 PO^+ (88.3%), 43 $(CH_3)NN^+$ (100%), 42 CH_2NN^+ (98.1%). Die Probe zersetzt sich während der Messung.

IR (KBr-Preßling): ν_{C-H} 3020 m, δ_{C-H} 1490 m, ν_{P-O} 1300 st, 1045 st, 990 ss, ν_{N-N} ? 860 st, ν_{P-Cl} 605, 550/cm m.

$C_2H_6Cl_4N_2O_2P_2$ (293.8) Ber. C 8.18 H 2.06 Cl 48.26 N 9.53 P 21.08

Gef. C 8.44 H 2.13 Cl 46.95 N 10.03 P 20.30

Mol.-Gew. 292, 295 (osmometr. in Benzol)

5. *N,N-Dimethyl-N'-trimethylsilyl-N'-difluorthiophosphoryl-hydrazin* (6): Zu 20.4 g (100 mMol) 1 und 25 ccm trockenem Acetonitril im Autoklaven werden 12.0 g (100 mMol) PSF_3 einkondensiert. Das Reaktionsgefäß wird anschließend 2 Stdn. bei 0° und dann 5 Stdn. bei 30° gehalten. Die Reaktionsprodukte werden i. Vak. in einer Quarzfalle aufgefangen, die mit flüssiger Luft gekühlt ist. Die bei 15 Torr bis 80° flüchtigen Bestandteile werden in eine Kühlfalle abgezogen. Den Rückstand destilliert man in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle bei 0.005 Torr (Sdp._{0.005} 72°). Ausb. 2.5 g farblose Flüssigkeit (11%, bez. auf 1).

Das Massenspektrum weist neben dem Molekülpeak 232 (7.9%) eine Vielzahl von Bruchstücken, Zersetzung- und Umlagerungsprodukten auf.

IR (Kapillarfilm zwischen KBr-Platten): ν_{C-H} 3000 st, δ_{C-H} 1462 s, ν_{Si-C} 1260 sst, ν_{C-N} 1050 st, 995 st, ν_{PF} 910, 860 st, 768 m, ν_{P-S} 717 und eine Reihe weiterer Schwingungen bei 636 m, 535 ss, 513 ss, 453 s und 435/cm s.

$C_5H_{15}F_2N_2PSSi$ (232.3) Ber. C 25.85 H 6.51 F 16.36 N 12.06 P 13.33 S 13.80
Gef. C 25.98 H 6.62 F 16.00 N 11.97 P 13.06 S 13.48

[247/70]