

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).

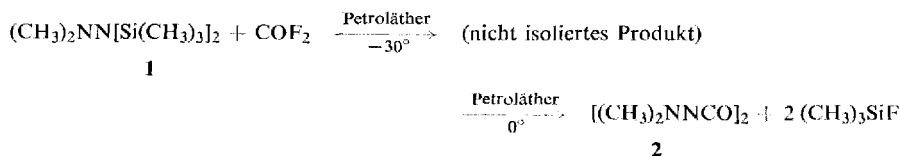
⁶⁾ K. Niedenzu, P. Fritz und W. Weber, Z. Naturforsch. 22b, 225 (1967).

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 $(CH_3)_3SiF$ frei und **2** fällt aus, gemäß

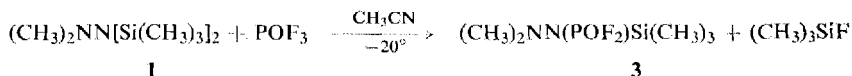


Bis(dimethylaminoisocyanat) (**2**) ist ein farbloser Festkörper (Zers.-P. 105°), der im Hochvakuum sublimierbar ist.

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*-Dimethyl-*N'*-trimethylsilyl-*N'*-difluorophosphoryl-hydrazin (**3**), gemäß



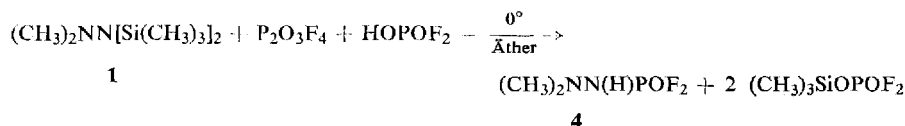
3 ist eine farblose Flüssigkeit (Sdp.₁₄ 59°), die sich an der Luft zersetzt. Die NMR-Spektren wurden unter denselben Bedingungen wie bei **6** gemessen.

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

	Gruppe	Kopplungskonstante	Chem. Verschiebung	Multiplizität
1H	$CH_3(N)$	$J_{H,F} \sim 1.5$ Hz	$\delta_H -2.77$ ppm	Tripletts vom Dublett
		$J_{H,P} \sim 2.5$ Hz		
	$CH_3(Si)$	$J_{H,F} \sim 0.75$ Hz	$\delta_H -0.305$ ppm	Triplet
^{19}F	P—F	$J_{F,P} 1062.5$ Hz	$\delta_F +67.02$ ppm	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'*-difluorphosphoryl-hydrazin (**4**) ist ein farbloser, gut kristallisierbarer Festkörper (Schmp. 75°), der bei 20 Torr sublimierbar ist. Das ¹H-NMR-Spektrum einer 50proz. Lösung von **4** in Hexafluorbenzol (äußerer Standard (CH₃)₄Si) zeigt ein Singulett. Ein Signal des *N*-ständigen Protons kann nicht beobachtet werden.

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum einer 50proz. Lösung in Äther (äußerer Standard CCl₃F) erscheint ein verbreitertes Dublett.

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

Tab. 2. NMR-Daten von (CH₃)₂NN(H)POF₂ (**4**)

	Gruppe	Kopplungskonstante	Chem. Verschiebung	Multiplizität
¹ H	CH ₃ (N)		δ _H ~2.48 ppm	Singulett
¹⁹ F	P—F	J _{F,P} 1000 Hz	δ _F 85.21 ppm	Dublett
³¹ P	F—P	J _{P,H} ~48 Hz	δ _P 8.3 ppm	Triplets vom Dublett

Verbindungen mit ähnlichen Gruppierungen wurden durch die Umsetzung von Hydrazinen mit P₂O₃F₄ und POF₂Cl gewonnen⁷⁾.

4. (CH₃)₂NN(POCl₂)₂ (**5**)

1 reagiert mit POCl₃ ohne Lösungsmittel bei 80° unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan, gemäß



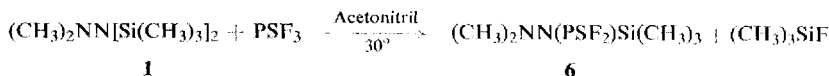
N,N-Dimethyl-*N',N'*-bis(dichlorphosphoryl)-hydrazin (**5**) ist ein farbloser, im Hochvakuum destillierbarer Festkörper (Schmp. 64°), der aus Petroläther umkristallisiert werden kann.

Das ¹H-NMR-Spektrum der geschmolzenen Substanz (äußerer Standard (CH₃)₄Si) zeigt ein scharfes Triplett mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1.

$$\delta_{\text{H}} = -3.38 \text{ ppm}, \quad J_{\text{H,P}} \sim 2.5 \text{ Hz.}$$

5. (CH₃)₂NN(PSF₂)Si(CH₃)₃ (**6**)

Im Stahlautoklaven setzt sich **1** mit PSF₃ in Gegenwart von Acetonitril bei +30° 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 Triplett.

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	$\text{CH}_3(\text{N})$	$J_{\text{H,P}} \sim 2.1 \text{ Hz}$	$\delta_{\text{H}} -2.88 \text{ ppm}$	Triplett vom Dublett
	$\text{CH}_3(\text{Si})$	$J_{\text{H,F}} \sim 1.5 \text{ Hz}$ $J_{\text{H,P}} \sim 0.7 \text{ Hz}$	$\delta_{\text{H}} -0.42 \text{ ppm}$	Triplett
^{19}F	$\text{P}-\text{F}$	$J_{\text{F,P}} 1138 \text{ Hz}$	$\delta_{\text{F}} +96.13 \text{ ppm}$	Dublett
^{31}P	$\text{F}-\text{P}$		$\delta_{\text{P}} -67.31 \text{ ppm}$	Triplett

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 $40-60^\circ$) 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 Kühlfalle (-198°) aufgefangen. Nachdem 100 mMol COF_2 eingegeben sind (in der Kühlfalle 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 Kühlfalle abgezogen, der Festkörper bei 0.005 Torr sublimiert (2 mal); das Produkt ist dann rein. Ausb. 4.0 g 2 (46%). 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 C=O-Bande bei 1950/cm.

IR (KBr-Preßling): $\nu_{\text{C-H}}$ 2980 st, $\nu_{\text{C-O}}$ 1700 sst, $\delta_{\text{C-H}}$ 1450 st, 1180 s, 1140 s, $\nu_{\text{C-N}}$ 1015 st, $\nu_{\text{N-N}}$ 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'*-difluorphosphoryl-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 and 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 öligen 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 zersetzte 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 $HNPOCl_2POCl_2^+$ (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 zersetzte 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 cm 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, Zersetzungs- und Umlagerungsprodukten auf.

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

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{F}_2\text{N}_2\text{PSSi}$ (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]