Si–N-Rotationshinderung in Fluor-Silyl-Hydrazinen

Si–N-Rotational Barrier in Fluoro-Silyl-Hydrazines

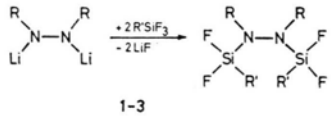
UWE KLINGEBIEL
Anorganisch-Chemisches Institut
der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **32b**, 1212–1213 [1977]; eingegangen am 4. Juli 1977)

Fluoro-Silyl-Hydrazines, Rotational Barrier, NMR

Fluorosilanes react with lithium salts of hydrazines to give fluorosilylhydrazines. The ^{19}F NMR spectra of N,N′-bis(difluoromethylsilyl)-N,N′-diphenylhydrazine and N,N′-bis-(difluoroorganylsilyl) - N, N′ - bis (trimethyl - silyl)-hydrazines show an AB system for the fluorineatoms at room temperature, which results from hindered rotation about the Si–N bonds. The coalescence temperature of N,N′-bis(difluoromethylsilyl)-N,N′-diphenylhydrazine was observed at $+170$ °C ± 10 °C.

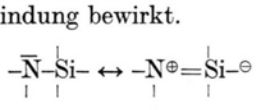
Silylhydrazine, auch unsymmetrisch substituierte[1], wurden bereits in großer Anzahl synthetisiert. In der Literatur sind jedoch bisher keine fluorsilylsubstituierten Hydrazine beschrieben[2]. Mono- und Difluorsilylverbindungen sind, wie jetzt gefunden wurde, über die Reaktion lithiierter Hydrazine mit Fluorsilanen gut zugänglich.



1-3

	R	R′
1	C_6H_5	CH_3
2	$Si(CH_3)_3$	CH_3
3	$Si(CH_3)_3$	C_6H_5

Silicium-Stickstoff-Verbindungen bilden wie manche Phosphor-Stickstoff-Verbindungen eine partielle $d\pi$-$d\pi$-Doppelbindung zwischen dem Silicium-/Phosphor- und Stickstoffatom aus[3], was wegen der Abstandsverkürzung die Ausbildung einer erhöhten Rotationsbarriere über die Element-Stickstoff-Bindung bewirkt.



Die Existenz großer Rotationsbarrieren über die P–N-Bindung wurde in Aminophosphinen bereits von mehreren Arbeitsgruppen aufgezeigt[4], während im Hydrazinsystem bisher nur Rotationshinderungen über die N–N-Bindung nachgewiesen werden konnten[5]. An fluorsilylsubstituierten Hydrazinen konnte nun erstmalig in dieser Verbindungsklasse durch ^{19}F–NMR-Hochtemperatur-Spektroskopie eine Si–N-Rotationshinderung beobachtet werden. Eine N–N-Rotationshinderung in diesem System kann mit folgender Begründung ausgeschlossen werden: Die $-SiF_2R'$-Gruppierung zeigt in den ^{19}F–NMR-Spektren nicht das Auftreten zwei chemischer Verschiebungen. In **1** z.B. ein „Dublett" von Quartetts mit $^3J_{HF} = 4{,}7$ Hz. Für die Si–N-Rotationshinderung spricht das Auftreten einer Fluor-Fluor-Kopplung über den Siliciumkern. Diese Kopplung wäre im Falle einer N–N-Rotationshinderung aufgrund der Äquivalenz der Fluoratome nicht zu beobachten. Für die Si–N-Rotationsbarriere sind nicht ausschließlich sterische Gründe verantwortlich, da bei ungehinderter N–N-Rotation in den monosubstituierten Verbindungen dieses Typs[2] ähnliche Effekte auftreten sollten. In der Verbindung N.N′-Bis(trimethylsilyl)-N-difluormethylsilyl-hydrazin[2] z.B. zeigt das ^{19}F–NMR-Spektrum keine Nichtäquivalenz (keine $^2J_{F_AF_B}$) der Fluoratome, sondern nur ein Quartett, $^3J_{HF} = 4{,}4$ Hz. Ein maßgeblicher Anteil an der Rotationshinderung der Si–N-Bindung in N.N′-Bis(difluormethylsilyl)-N.N′-diphenylhydrazin (**1**) und N.N′-Bis(organodifluorsilyl)-N.N′-bis(trimethylsilyl)-hydrazinen (**2**, **3**) ist dem -J-Effekt zuzuschreiben, der eine Verstärkung des Doppelbindungscharakters bewirkt.

Die Nichtäquivalenz der Fluoratome äußert sich durch das Auftreten von AB-Spektren in der ^{19}F–NMR-Spektroskopie bereits bei Raumtemperatur. Messungen bei erhöhter Temperatur (reine Substanz) zeigen für **1** bei 170 °C $\pm$ 10 °C eine Äquilibrierung der Fluoratome. Das Erscheinungsbild von **2** und **3** entspricht dem von **1**. Hier konnte jedoch durch Hochtemperaturmessung bis 200 °C lediglich ein Zusammenrücken des AB-Teils beobachtet werden, was auf eine extrem große Silicium-Stickstoff-Rotationsbarriere ($\Delta G_{T_C}^{\neq} > 26$ kcal/mol; 60 MHz) schließen läßt. Die Ermittlung der Koaleszenztemperatur scheiterte an beginnender Zersetzung der Substanzen.

Arbeitsvorschrift

Zu 0,1 mol N.N′-Diphenylhydrazin bzw. N.N′-Bis(trimethylsilyl)-hydrazin werden unter Rühren in N_2-Atmosphäre 0,2 mol n-C_4H_9Li (15-proz. Lösung in Hexan) getropft. Anschließend wird zur Vervollständigung der Metallierung (Butanabspaltung) 1 h am Rückfluß erhitzt. Nach wieder erfolgter Abkühlung (Eisbad) werden 0,2 mol Trifluormethylsilan in die Lösung eingeleitet **1** und **2**, bzw. Trifluorphenylsilan zugetropft (**3**) und 2 h am Rückfluß erhitzt. Die fluorsilylsubstituierten Hydrazine lassen

Sonderdruckanforderungen an Dr. U. KLINGEBIEL, Anorganisch-Chemisches Institut der Univ., Tammannstr. 4, *D-3400 Göttingen*.

sich nach Abtrennen des Lithiumfluorids durch Destillation im Vakuum reinigen. **1** und **2** kristallisieren während der Destillation aus.

N.N'-Bis(difluormethylsilyl)-N.N'-diphenylhydrazin (**1**)

$C_{14}H_{16}F_4N_2Si_2$ (344,5)
Ber. C 48,82 H 4,68 N 8,16,
Gef. C 48,85 H 4,87 N 8,37.

Ausbeute 85%; Farbe = ziegelrot; Sdp. = 95 °C/0,01 Torr; Schmp. = 62 °C; MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* 344 (65) $[M]^+$; ^{1}H–NMR: δ —0,40 [CH_3Si, $^3J_{HF_A} \approx {}^3J_{HF_B}$ = 4,7 Hz], —7,4 [C_6H_5]; ^{19}F–NMR: —31,3, —34,2 ppm [F_2Si, $^2J_{F_AF_B}$ = 45 Hz]; ^{29}Si–NMR: +32,4 ppm [F_2Si, $J_{SiF_A} \approx J_{SiF_B}$ = 280,8 Hz (±0,6)].

N.N'-Bis(difluormethylsilyl)-N.N'-bis-(trimethylsilyl)-hydrazin (**2**)

$C_8H_{24}F_4N_2Si_4$ (336,6)
Ber. C 28,54 H 7,19 N 8,32,
Gef. C 28,63 H 7,31 N 8,27.

Ausbeute 80%; Sdp. = 90 °C/25 Torr; Schmp. = 107 °C; MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* 336 (36) $[M]^+$; ^{1}H–NMR: δ —0,24 [$Si(CH_3)_3$], —0,44 [$SiCH_3$, $^3J_{HF_A} \approx {}^3J_{HF_B}$ = 4,6 Hz]; ^{29}F–NMR: —35,3, —34,1 ppm [F_2Si, $^2J_{F_AF_B}$ = 39 Hz]; ^{29}Si–NMR: —15,2 ppm [$Si(CH_3)_3$], +31,8 ppm [F_2Si, $J_{SiF_A} \approx J_{SiF_B}$ = 273,7 Hz (±0,6)].

N.N'-Bis(difluorphenylsilyl)-N.N'-bis-(trimethylsilyl)-hydrazin (**3**)

$C_{18}H_{28}F_4N_2Si_4$ (460,7)
Ber. C 46,92 H 6,13 N 6,08,
Gef. C 47,10 H 6,27 N 5,97.

Ausbeute 85%; Sdp. = 117 °C/0,05 Torr; MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* = 460 (50) $[M]^+$; ^{1}H–NMR: δ —0,14 [$Si(CH_3)_3$], —7,5 [SiC_6H_5]; ^{19}F–NMR: —29,0, —25,2 ppm [F_2Si, $^2J_{F_AF_B}$ = 39,5 Hz].

^{1}H–NMR-Spektren: 30-proz. Lösung in CH_2Cl_2, TMS int.
^{19}F–NMR-Spektren: 30-proz. Lösung in CH_2Cl_2, C_6F_6 int.
^{29}Si–NMR-Spektren: 50-proz. Lösung in C_6F_6, TMS int.

[1] U. Wannagat und H. Niederprüm, Z. Anorg. Allg. Chem. **310**, 32 [1961]; K. Seppelt und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **102**, 1247 [1969].
[2] U. Klingebiel und A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[3] U. Wannagat, Advances Inorg. Chem. Radiochem. **6**, 225 [1964].
[4] A. H. Cowley, M. J. S. Dewar und W. R. Jackson, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4185 [1968]; D. Imbery und H. Friebolin, Z. Naturforsch. **23b**, 759 [1968].
[5] M. J. S. Dewar und W. B. Jennings, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1562 [1973]; J. R. Fletcher und J. O. Sutherland, Chem. Commun. **1970**, 687; O. J. Scherer und U. Bültjer, Angew. Chem. **83**, 364 [1971].