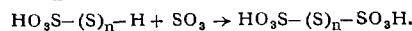
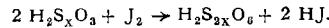


Es wurden so erhalten aus  $H_2S$  und  $SO_3$  die Monosulfan-monosulfosäure  $H_2S_2O_3$ , aus  $H_2S_2$  und  $SO_3$  die Disulfan-monosulfosäure  $H_2S_3O_3$ , aus  $H_2S_3$  und  $SO_3$  die Trisulfan-monosulfosäure  $H_2S_4O_3$ , aus  $H_2S_4$  und  $SO_3$  die Tetrasulfan-monosulfosäure  $H_2S_5O_3$  und aus  $H_2S_5$  und  $SO_3$  die Pentasulfan-monosulfosäure  $H_2S_6O_3$ .

Von diesen Säuren aus führen zwei Wege in das Gebiet der Polythionsäuren. 1. Sulfan-monosulfosäuren  $H_2S_xO_3$  reagieren in ätherischer Lösung mit  $SO_3$  unter Bildung der wasserfreien Polythionsäuren  $H_2S_xO_6$  nach



Es wurden so dargestellt die wasserfreie Trithionsäure  $H_2S_3O_6$ , Tetrathionsäure  $H_2S_4O_6$ , Pentathionsäure  $H_2S_5O_6$ , Hexathionsäure  $H_2S_6O_6$  und Heptathionsäure  $H_2S_7O_6$ . 2. Sulfan-monosulfosäuren werden in wässriger Lösung von Jod zu Polythionsäuren oxydiert nach



Derart konnten die neuen Verbindungen Oktathionsäure  $H_2S_8O_6$ , Dekathionsäure  $H_2S_{10}O_6$  und Dodekathionsäure  $H_2S_{12}O_6$  erhalten werden.

Auf Grund der beobachteten Zusammenhänge zwischen den Stoffklassen  $H_2S_x$ ,  $H_2S_xO_3$  und  $H_2S_xO_6$  müssen die Polythionsäuren als Disulfonsäuren der Sulfane aufgefaßt werden. Die Reaktionen dieser Stoffe mit nucleophilen Reagenzien wie  $CN^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SH^-$  usw. werden als stufenweise Abbaureaktionen gedeutet, in deren Verlauf primär immer Sulfanmonosulfosäuren gebildet werden.

Es wurde eine neue Systematik der Schwefel-Sauerstoff-Säuren vorgeschlagen, die von den Verbindungen ausgeht, mit denen  $SO_3$  und  $SO_2$  unter Säurebildung reagieren, d. h. von  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2S$ ,  $H_2S_2$ ,  $H_2S_3$ ,  $H_2S_4$  usw. Alle bekannten Säuren fügen sich logisch in dieses Schema ein, entweder als Mono- und Disulfosäuren, Mono- und Disulfinsäuren oder als gemischte Sulfon-Sulfinsäuren der betreffenden Stoffe. [VB 923]

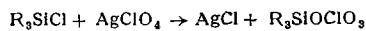
## GDCh-Ortsverband Ruhr

Mülheim/Ruhr, am 22. Mai 1957

U. WANNAGAT, Aachen: Einige neuere Ergebnisse und Probleme aus der Chemie der silicium-organischen Verbindungen.

Eingehende Untersuchungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Tris-(*p*-dimethylaminophenyl)-siliciumchlorids,  $[(CH_3)_2N(C_6H_4)_2]_3SiCl$ , das als Si-Analogon des Kristallviolets angesehen werden kann, zeigten, daß in dieser farblosen Verbindung keine Silenium-Struktur mit  $R_3Si^+$ -Kation und  $Cl^-$ -Anion, sondern eine dem  $SiCl_4$  gegenüber noch festere homöopolare Si-Cl-Bindung vorliegt. Es läßt sich folgern, daß auch das Kristallviolet keine Carbenium-Struktur besitzen kann<sup>1, 2</sup>.

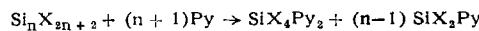
Erstmalig dargestellt wurden gemäß



Trialkyl- und Triarylsilylester der Überchlorsäure. Die farblosen, flüssigen ( $R=CH_3$ :  $Kp_{14mm}$  35–38 °C;  $C_2H_5$ :  $Kp_{1mm}$  45–46 °C;  $n-C_3H_7$ :  $Kp_{1mm}$  75–76 °C) oder festen ( $R=C_6H_5$ : Zers. 180 °C;  $p-CH_3C_6H_4$ : Zers. 200 °C) Verbindungen explodieren beim Erhitzen, scheinen aber nicht so unberechenbar gefährlich wie die Alkylester der Überchlorsäure zu sein. Die Frage nach der Struktur: Siliciumperchlorat ( $R_3Si^+ClO_4^-$ ) oder Silylester ( $R_3SiO-ClO_3$ ) konnte durch Solvolysen mit protonenaktiven Lösungsmitteln ( $HOH$ ,  $CH_3OH$ ,  $NH_3$ ) zugunsten der letzteren entschieden werden, da stets  $R_3SiOSiR_3$  aus primär gebildetem  $R_3SiOH$  entstand.

Es gelang, eine Reihe von Hydrazin-Verbindungen des Siliciums erstmalig darzustellen, so vom Typ  $R_3Si-NH-NH-SiR_3$  ( $R=CH_3$ :  $Kp_{40mm}$  69 °C;  $C_2H_5$ :  $Kp_{20mm}$  142 °C;  $n-C_3H_7$ :  $Kp_{20mm}$  189 °C;  $C_6H_5$ :  $Fp$  138 °C),  $R_3Si-NH-NH-C_6H_5$  ( $R=CH_3$ :  $Kp_{12mm}$  115 bis 116 °C;  $C_2H_5$ :  $Kp_{1mm}$  103 °C) und ( $R_2SiNH-NH$ )<sub>n</sub>.

In Fortführung der Untersuchungen über die Additionsprodukte von Silicium-tetrahalogeniden mit Pyridin (Py) und seinen Homologen<sup>3</sup>) konnte gezeigt werden, daß das von Trost<sup>4</sup>) beschriebene  $SiCl_4Py_4$  nicht existiert. 2,2'-Dipyridyl(Dipy), 9,10-Phenanthrolin (Phen) und Pyrazin (Pyr) ergeben die Verbindungen  $SiCl_4Dipy$ ,  $SiCl_4Phen$ ,  $SiHCl_3Dipy$ ,  $SiHCl_3Phen$ ,  $SiBr_4Dipy$ ,  $SiBr_4Phen$ ,  $SiJ_4Phen_2$  und  $SiJ_4Pyr$ . Die Reaktionsfähigkeit der an das Si gebundenen Halogenatome ist in den Additionsverbindungen  $SiX_4Py_2$  merklich gesteigert. Die höheren Siliciumhalogenide wie  $Si_2Cl_6$ ,  $Si_2Br_6$  und  $Si_3Cl_8$  werden durch Py gemäß



<sup>1)</sup> U. Wannagat u. F. Brandmair, Z. anorg. allg. Chem. 280, 223 [1955].

<sup>2)</sup> F. Brandmair u. U. Wannagat, ebenda 288, 91 [1956].

<sup>3)</sup> U. Wannagat u. R. Schwarz, ebenda 277, 73 [1954].

<sup>4)</sup> W. R. Trost, Can. J. Chem. 29, 877 [1951].

aufgespalten. Die Bildungswärmen bei der Reaktion von  $SiX_4$  mit Py liegen für  $SiCl_4Py_2$  bei 29,3, für  $SiBr_4Py_2$  bei 29,6 und für  $SiJ_4Py_4$  bei 34,2 kcal/Mol. [VB 927]

## GDCh-Ortsverband Leverkusen

am 26. April 1957

H. ZOLLINGER, Basel: Anwendung von Isotopen in der Chemie der Azofarbstoffe.

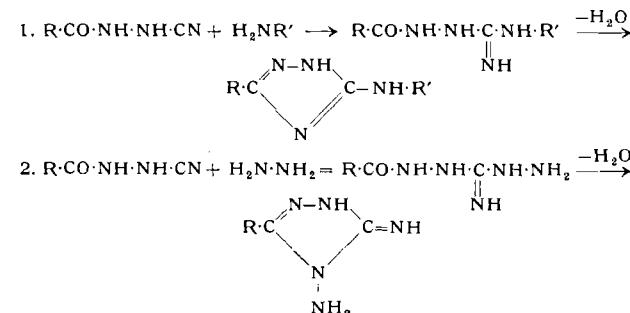
Es wurde über Anwendungen der vor einigen Jahren gefundenen kinetischen Isotopeneffekte bei Azokupplungsreaktionen<sup>1)</sup> berichtet. Sie erlauben einerseits bestimmte Aussagen über den Mechanismus dieser Vorgänge, andererseits können sie – vor allem in Bezug auf eine rationale Anwendung basenkatalytischer Effekte bei technischen Azokupplungen – für die industrielle Verfahrenstechnik der Azofarbstofffabrikation als Grundlage benutzt werden. Eine bisher nicht beschriebene Wirkung der kinetischen Isotopeneffekte besteht in der Verschiebung des o/p-Verhältnisses bei Kupplungen von  $\alpha$ -Naphthol-Derivaten. So beträgt der Anteil des p-Farbstoffes (Reaktion in 4-Stellung) bei der Kupplung o-Nitrodiazobenzol  $\rightarrow$  1-Naphthol-3-sulfosäure 37,0 %, während unter gleichen Reaktionsbedingungen die 2,4-D-1-Naphthol-3-sulfosäure nur 29,2 % p-Produkt liefert. Diese Erscheinung läßt sich durch einen andersartigen Mechanismus der Wasserstoffionen-Ablösung aus der 2- bzw. 4-Stellung deuten. [VB 917]

## GDCh-Ortsverband Bonn

am 21. Mai 1957

H. GEHLEN, Potsdam: Über die Bildung von Triazolen aus  $N^3$ -Cyansäurehydraziden.

$N^3$ -Cyansäurehydrazide addieren prim. Amine und Hydrazin unter nachfolgendem Wasseraustritt und Bildung von Derivaten des 1,2,4-Triazols.



Bei 2 verläuft die Kondensation wahrscheinlich über eine Tetrazin-Stufe, die dann unter Ringverengerung die Triazole liefert.

Die Reaktion 2 verläuft nur mit Cyanhydraziden aliphatischer Säuren. Die Einwirkung von Hydrazin auf acyierte Semicarbazide führt – entgegen früherer Beobachtungen<sup>2)</sup> nicht zur Bildung der Diamino-triazole (bzw. Amino-imino-triazole); vielmehr wird das acyierte Semicarbazid lediglich verseift, wobei je nach den Versuchsbedingungen entweder Carbohydrazid oder Hydrazo-dicarbonamid unter Hydrazin- bzw. Ammoniak-Abspaltung gebildet werden.

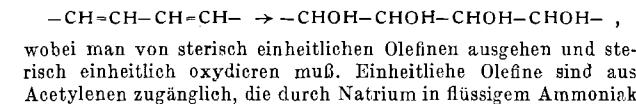
Das durch alkalisches Kochen von Oxalyl-disemicarbazid entstehende Di-[1,2,4-triazol-yl-3]5,5' verhält sich fast immer wie eine zweibasische Säure, die bezüglich der Löslichkeit ihrer Salze der Schwefelsäure analog ist und von der auf Grund von Verdrängungsreaktionen angenommen werden kann, daß sie etwas stärker als Oxalsäure ist. [VB 925]

## Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 16. Mai 1957

R. A. RAPHAEL, Belfast: The Rational Synthesis of Carbohydrates.

Zur Synthese der Zucker braucht man eine Methode, bei der jeder einzelne Schritt sterisch bestimmt ist. Ein solches Verfahren ist die Hydroxylierung einer Kette mit konjugierten Doppelbindungen:



<sup>1)</sup> Hch. Zollinger, Helv. chim. Acta 38, 1597, 1617, 1623 [1955].

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 594, 14 [1955].