

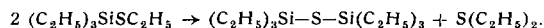
Ester $\text{Si}(\text{SCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ sowie $\text{Si}(\text{SC}_6\text{H}_5)_4$ gewonnen werden. Durch Variation der Mengen an Ausgangsmaterial erhielten wir die bisher wohl nicht beschriebenen Chlor-substituierten Ester $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (Kp 31 °C/0,1 mm), $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (Kp 76 °C/0,1 mm) und $\text{ClSi}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ (Kp 97 °C/0,1 mm). Sie wurden auch durch Reaktion geeigneter Mengen SiCl_4 mit $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ gewonnen.

Die Chlor-substituierten Ester ergeben mit LiAlH_4 die bisher unbekannten Silan-Derivate $\text{H}_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$ (Kp 15–20 °C), $\text{H}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (Kp 38–40 °C/0,1 mm) sowie den bekannten Ester $\text{HSi}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$.

Schließlich können auf die gleiche Weise aus Äthyl-silicium-chloriden $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$ (Kp 56–58 °C/0,1 mm), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (Kp 81–82 °C/0,1 mm) und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ (Kp 115 °C/0,1 mm) synthetisiert werden.

Alle diese Ester spalten bei thermischer Behandlung R–S–R ab und liefern letztlich SiS_2 , doch konnte eine Reihe von Zwischenprodukten gefaßt werden:

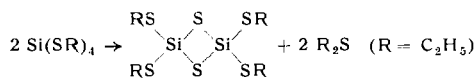
1. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$ reagierte, wenn es in Dampfform im Kreislauf durch ein auf 300 °C erhitztes Rohr geleitet wurde, gemäß



Aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ entstand bei 350 °C analog das bekannte $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix} \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Beide Substanzen zersetzen sich bei höheren Temperaturen zu SiS_2 und $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

2. $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ spaltet $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ erst bei 250 °C ab, wenn das primär entstandene (und auch isolierte) $\text{Cl}_2\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SiCl}_2 \end{smallmatrix}$ größtenteils bereits zu SiS_2 und SiCl_4 weiter reagiert hat. (Diese Zersetzung geht nach Blix und Wirbelauer²) bereits ab 185 °C vor sich.)

3. Bei Unterbrechung der thermischen Zersetzung von $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ – d. h. solange der vorher leicht flüssige Inhalt des Reaktionsgefäßes noch z. T. ölig, z. T. fest ist, kann in geringen Mengen ein Zwischenprodukt isoliert werden:



Diese Substanz (Kp 296 °C/0,1 mm) war das erste Glied der Reihe



Als Vertreter dieser Reihe – deren erstes Glied $\text{Si}(\text{SR})_4$ ist – konnte beim Unterbrechen der thermischen Behandlung in dem Augenblick, in dem der gesamte Inhalt des Reaktionsgefäßes gerade erstarrte, mit Benzol ein Produkt herausgelöst werden, das noch 4 % C enthielt, d. h. etwa 22 SiS_2 -Anteile in der Molekel aufwies. (Zusammensetzung $\text{Si}_{22}\text{S}_{44}(\text{SR})_2$ bzw. $\text{Si}_{22}\text{S}_{42}(\text{SR})_4$ bzw. $\text{Si}_{22}\text{S}_{46}\text{R}_4$). Derartige Substanzen konnten wegen ihrer starken Annäherung an die Zusammensetzung des SiS_2 (obiges Produkt ist z. B. 93proz. in Bezug auf SiS_2) und auf Grund ihrer Benzol-Löslichkeit als lösliche Modellschmelzen für SiS_2 -Reaktionen dienen.

Eingegangen am 6. November 1957 [Z 539]

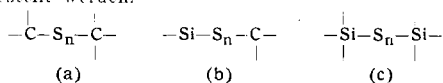
¹) G. Champetier, Y. Etienne u. R. Kullmann, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 234, 1985 [1952]. – ²) M. Blix u. W. Wirbelauer, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 4223 [1903].

Silicium-sulfan- und Silicium-sulfon-Verbindungen

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER
und Dr. W. BURGEMEISTER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T.H. Aachen

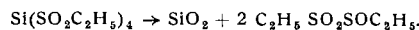
Arbeiten über die thermische Zersetzung von Kieselsäurethioestern, denen vorher elementarer Schwefel zugegeben worden war¹), hatten zum Studium von Verbindungen mit Si–S–Si-Gruppierung (c) geführt. Diese konnten den Alkyl-poly-sulfiden (a) und den polysulfidischen Kieselsäurethioestern (b)²) an die Seite gestellt werden.



Diese Silicium-sulfan-Derivate, die „Bis-trialkyl-silyl-sulfane“ (z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{Si—S}_2\text{bis}_9\text{—Si}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si—S}_2\text{bis}_9\text{—Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), konnten aus $(\text{CH}_3)_3\text{Si—S—Si}(\text{CH}_3)_3$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si—S—Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und entspr. Mengen Schwefel durch kurzzeitiges Erhitzen auf 200 °C hergestellt werden: rotstichig gelbbraune Öle, die mit steigendem S-Gehalt erhöhte Viskosität zeigten.

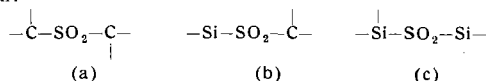
Wir untersuchten die Möglichkeit der Bildung von Si-sulfon-Verbindungen (d. h. $\text{—Si—SO}_2\text{—R}$). Vorversuche hatten gezeigt, daß $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ in absolut-acetonischer Lösung durch KMnO_4 quantitativ nach

$3 \text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4 + 16 \text{KMnO}_4 \rightarrow 3 \text{Si}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 8 \text{K}_2\text{O} + 16 \text{MnO}_2$ oxydiert werden kann, allerdings zerfällt das gebildete Sulfon bereits bei > -40 °C in SiO_2 und eine schwefel-haltige Substanz, deren Analysendaten für die Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_5\text{—SO}_2\text{—SO—C}_2\text{H}_5$ sprechen (Kp_{12 mm} 41 °C).



Um zu beständigeren Sulfon-Verbindungen zu gelangen, wurden in absolut-ätherische Lösungen der Verbindungen $\text{ClSi}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{Cl}_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$ nitrose Gase bei Temperaturen unter -20 °C eingeleitet. Hierbei entstanden 1. das feste, sich bereits bei -10 °C zersetzende $\text{ClSi}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 2. das erst ab $+10$ °C zersetzliche $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und schließlich 3. das bei Zimmer-temperatur beständige $\text{Cl}_3\text{SiSO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Die Reihe der Sulfon-Derivate (a) konnte nun über (b) hinaus durch Darstellung von Vertretern des Typs (c) vervollständigt werden:



Durch Einleiten von nitrosen Gasen (bei -20 °C) in die absolut-ätherischen Lösungen der Verbindungen

$(\text{CH}_3)_3\text{Si—S—Si}(\text{CH}_3)_3$, bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si—S—Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ konnten die gelblichweißen, kristallinen Produkte

$(\text{CH}_3)_3\text{Si—SO}_2\text{—Si}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si—SO}_2\text{—Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ erhalten werden.

Eingegangen am 14. November 1957 [Z 545]

¹) M. Schmeißer, H. Müller u. W. Burgemeister, diese Ztschr. 69, 781 [1957]. – ²) Siehe vorstehende Arbeit.

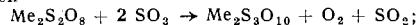
Zur Reaktion von Peroxy-Verbindungen mit Schwefeltrioxyd

Von Dr. J. RADEMACHERS
und Priv.-Doz. Dr. U. WANNAGAT

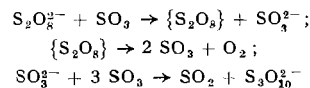
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Bei Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf SO_2/O_2 -Gemische bildet sich unter bestimmten Bedingungen ein Schwefelperoxyd der ungefähren Zusammensetzung $[\text{SO}_3]_x$ ($\sim \text{S}_2\text{O}_{10}$)¹), das als Anhydrid einer noch unbekannten Monoperoxy-trischwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{11}$, angesehen werden kann. Es galt, Salze dieser Säure durch Umsetzung von Peroxydisulfaten mit SO_3 darzustellen.

Kondensiert man flüssiges SO_3 auf $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ bei Raumtemperatur, so setzt eine lebhaft Gasentwicklung ein; die Reaktion läuft unter mäßigem Erwärmen (50 °C) in $1/2$ h zu Ende. Nach Abdestillieren des überschüssigen SO_3 bleiben $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ als Bodenkörper zurück. Das entwickelte Gas erweist sich als ein äquimolares Gemisch von SO_2 und O_2 . Die Umsetzung von Peroxydisulfaten mit Schwefeltrioxyd verläuft quantitativ nach

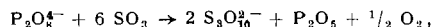


das Schwefeltrioxyd ist durch das Peroxydisulfat zu Schwefeldioxyd reduziert worden. Die Reaktion dürfte über

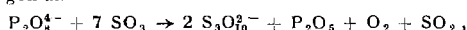


laufen; wir sind dabei, dies durch $^{35}\text{SO}_3$ zu überprüfen.

Andere Peroxy-Verbindungen vermögen SO_3 nicht in dem Maße wie Peroxydisulfate zu reduzieren. $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ setzt sich bereits bei $+10$ °C heftig mit SO_3 um. Als festes Reaktionsprodukt hinterbleibt ein Gemisch von $2 \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10} + \text{P}_2\text{O}_5$, das gasförmig entweichende Produkt besteht überwiegend aus O_2 und nur noch zu ~ 15 % aus SO_2 . Die Umsetzung dürfte demnach hauptsächlich gemäß



daneben gemäß



ablaufen.

Peroxydicarbonat, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$, setzt sich stürmisch mit SO_3 um, aber kein SO_2 mehr in Freiheit; die gasförmigen Reaktionspro-

dukte bestehen lediglich aus CO_2 und O_2 . Dibenzoylperoxyd wird von SO_3 augenblicklich verkohlt.

Natriumperoxyd, Na_2O_2 , reagiert selbst bei 100°C nicht merklich mit SO_3 , sei es zu Peroxysulfaten ($\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_5$; $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), sei es unter Reduktion des SO_3 ($\text{Na}_2\text{O}_2 + 3 \text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$).

Eingegangen am 23. Oktober 1957 [Z 522]

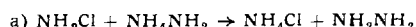
¹⁾ U. Wannagat, G. Mennicken u. J. Rademachers, Z. anorg. allg. Chem. 268, 69 [1952]; 286, 81 [1956].

Zur Hydrazin-Bildung aus NH-Radikalen

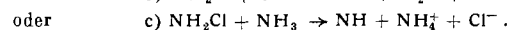
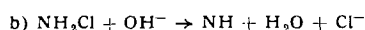
Von Priv.-Doz. Dr. U. WANNAGAT
und Dipl.-Chem. H. KOHNEN

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

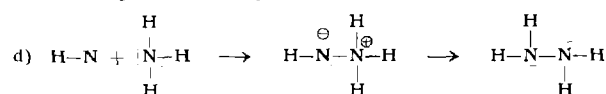
Bei der Raschig'schen Hydrazin-Synthese wird von verschiedenen Forschern¹⁾ angenommen, daß das primär gebildete NH_2Cl nicht durch Ammonolyse gemäß:



in die Endstufe des Hydrazins übergeführt wird, sondern über sekundär gebildete NH-Radikale:



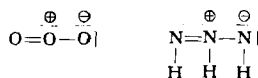
Diese reagieren mit NH_3 dann weiter:



Einen direkten Beweis für diese aus dem Reaktionsablauf begründbare Anschauung erhofften wir durch Umsetzung freier NH-Radikale mit NH_3 im Gasraum zu erbringen.

NH-Radikale in freiem Zustand mit einer Lebensdauer von $9 \cdot 10^{-4}$ sec Halbwertszeit konnten von F. O. Rice und Mitarbeitern²⁾ aus verschiedenen Ausgangsprodukten und nach verschiedenen Methoden dargestellt und in Form einer tiefblauen, festen Substanz mit flüss. Luft ausgefroren werden. Wir gingen zur Darstellung dieser Radikale von Stickstoffwassersäure aus, die wir in Glühmentladungen bei Drucken von 0,02 Torr und Sekundärspannungen von 0,9–1,0 kV gemäß $\text{NH}_3 \rightarrow \text{HN} + \text{N}_2$ (e) zerlegten. Im Hinblick auf das blaue Produkt konnten wir die Angaben von Rice auf das Beste bestätigen. Wir fanden allerdings, daß bei der Umwandlung bei -125°C nicht nur Ammoniumazid ($4 \text{NH} \rightarrow \text{NH}_4\text{N}_3$), sondern zu 0,5 % auch bereits Hydrazin (als Azid) gebildet wird ($5 \text{NH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HN}_3$). Friert man die Zersetzungsprodukte des HN_3 in der Glühmentladung nicht direkt aus, sondern führt ihnen unmittelbar nach Austritt aus der Entladung zuerst NH_3 zu, so kann man an dem mit flüss. Luft gekühlten Kühlfinger eine deutlich höhere Ausbeute an Hydrazin (5–10fache Menge) trotz beträchtlicher Mengen an noch unumgesetztem blauen Produkt erzielen.

Das blaue Zersetzungsprodukt ist bisher als freies NH, als $\text{HN}=\text{NH}$ oder auch als $(\text{NH})_x$, gedeutet worden. Da NH isoelektronisch mit atomarem O ist, wäre im Hinblick auf die Farbe die Analogie $(\text{NH})_3-\text{O}_3$ durchaus vertretbar:



Eingegangen am 23. Oktober 1957 [Z 523]

¹⁾ F. Raschig: Schwefel- und Stickstoffstudien, Verlag Chemie, Leipzig-Berlin, 1924, S. 76; L. F. Audrieth, E. Colton u. M. M. Jones, J. Amer. chem. Soc. 76, 1428 [1954]; vor allem bei J. Jander, Z. anorg. allg. Chem. 280, 264 [1955]. – ²⁾ F. O. Rice u. M. Frearno, J. Amer. chem. Soc. 73, 5529 [1951]; 75, 548 [1953]; F. O. Rice u. C. H. Greeck, ebenda 79, 1880 [1957].

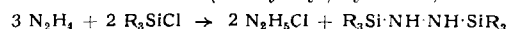
Hydrazin-Silicium-Verbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. U. WANNAGAT
und Dipl.-Chem. W. LIEHR

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Versetzt man wasserfreies Hydrazin tropfenweise unter Rühren in N_2 -Atmosphäre mit ätherischen oder benzolischen Lösungen von Trialkyl- bzw. Triaryl-chlorsilanen im Verhältnis 3:2, so fällt unter starker Wärmeentwicklung sofort weißes Hydrazinium-(1+)-chlorid aus, doch muß die Reaktion durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß zu Ende geführt werden. Nach Abfiltrieren

des $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$, Abdampfen des Lösungsmittels und fraktionierter Vakuumdestillation über eine Drehbandkolonne resultieren mit hohen Ausbeuten $\text{N,N}'$ -Bis-(trialkylsilyl)-hydrazine, nach

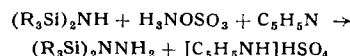


entstanden, als farblose, leicht hydrolysierende Flüssigkeiten, während das entspr. Triphenyl-Derivat fest ist. Die Verbindungen sind leicht löslich in Äther und Benzol, verbrennen mit leuchtender Flamme und reagieren explosionsartig mit konz. $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1). Dargestellt wurden:

R	Kp	(Torr)	Fp	n_D	(Temp.)	D.	(Temp.)
CH_3^*	69–70 °C	40		1,4268	22 °C	0,8165	21 °C
C_2H_5^*	142–143 °C	20		1,4560	20 °C	0,8595	22,5 °C
	161–162 °C	40					
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	189–190 °C	20		1,4562	24 °C	0,8480	21,5 °C
C_6H_5			138–140 °				

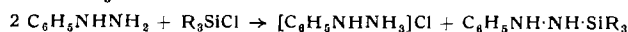
Ein monosubstituiertes Derivat konnte bei 2:1-Ansätzen nur als Triphenylsilyl hydrazin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si-NH-NH}_2$, Fp $90\text{--}92^\circ\text{C}$ (Zers.) erhalten werden; sonst entstanden Gemische des disubstituierten Produkts mit unumgesetztem Hydrazin. Es ließ sich ferner durch Zutropfen eines 1:1-Gemisches von Trimethyl- und Triäthyl-chlorsilan zu Hydrazin neben den reinen disubstituierten Verbindungen (je 30 %) ein N-Trimethylsilyl-N'-triäthyl-silylhydrazin, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-NH-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, Kp₄₀ 122°C ; $n_D^{16,5}$ 1,4422, darstellen (Ausbeute 35 %).

Versuche, asymmetrisch substituiertes Hydrazin analog der bei A. Meuwesen¹⁾ beschriebenen Methode zur Darstellung der N,N-Hydrazin-disulfonsäure gemäß:



darzustellen, blieben erfolglos. Ebenso konnten bisher tri- und tetrasubstituierte Trialkyl-silylhydrazine selbst unter verschärften Reaktionsbedingungen bei hohen R_3SiCl -Überschüssen und Zugabe von Pyridin zur Abspaltung und Bindung des HCl nicht erhalten werden. Da sich nach B. J. Aylett²⁾ das $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiH}_3)_2$, die einzige bisher bekannte Hydrazin-Silicium-Verbindung, bereits aus N_2H_4 und SiH_4J in der Gasphase bei Raumtemperatur bildet, können wohl nur sterische Faktoren für das Ausbleiben der Reaktionen verantwortlich gemacht werden.

Analog Hydrazin reagiert – in Benzol gelöstes – Phenylhydrazin mit R_3SiCl :

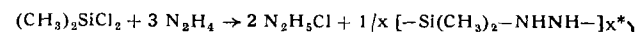


zu N-Phenyl-N'-trialkyl-silylhydrazinen. Dargestellt wurden:

R	Kp	(Torr)	Fp	n_D	(Temp.)
CH_3^*	115–116 °C	12		1,5409	19 °C
C_2H_5	118–120 °C	0,5		1,5209	19 °C
C_6H_5			80 °C		

Methylhydrazin setzt sich mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zu $(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}(\text{CH}_3)-\text{NH-Si}(\text{CH}_3)_3$, Kp₄₀ $73\text{--}75^\circ\text{C}$, n_D^{20} 1,3820; D_4^{20} 0,7708 um.

Läßt man Dimethyl-dichlorsilan in ätherischer Lösung mit Hydrazin reagieren, so bildet sich nach



ein glasig-weißes, mit heller Flamme brennendes Produkt der angenäherten Zusammensetzung $\text{SiC}_2\text{N}_4\text{H}_8$, das in Benzol gelöst ein Molekulargewicht von ~ 3500 besitzt.

Die mit*) bezeichneten Verbindungen wurden gleichzeitig und unabhängig von uns von E. Wiberg und H. Bock in München dargestellt (Privatmitteilung).

Eingegangen am 23. Oktober 1957 [Z 524]

¹⁾ A. Meuwesen u. H. Tischer, diese Ztschr. 67, 617 [1955]. – ²⁾ B. J. Aylett, J. inorg. nucl. Chem. 2, 325 [1956].

Silylester der Überchlorsäure

Von Priv.-Doz. Dr. U. WANNAGAT
und Dipl.-Chem. W. LIEHR

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Frühere Versuche, ein „Silico-kristallviolett-perchlorat“, $[\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{Si}^+\text{ClO}_4^-$ mit salzartiger Struktur aufzubauen, waren erfolglos¹⁾; die unter dem Einfluß der Dimethylamino-Gruppe empfindlich gewordene Si-Phenyl-Bindung brach zu leicht auf. Es interessierte, ob unsubstituierte Triaryl- bzw. Trialkyl-