

dukte bestehen lediglich aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$ . Dibenzoylperoxyd wird von  $\text{SO}_3$  augenblicklich verkehrt.

Natriumperoxyd,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , reagiert selbst bei  $100^\circ\text{C}$  nicht merklich mit  $\text{SO}_3$ , 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  $\text{SO}_3$  ( $\text{Na}_2\text{O}_2 + 3 \text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$ ).

Eingegangen am 23. Oktober 1957 [Z 522]

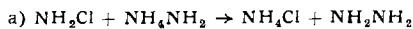
<sup>1)</sup> U. Wannagat, G. Mennicken u. J. Rademachers, Z. anorg. allg. Chem. 268, 69 [1952]; 286, 81 [1956].

## 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 Raschigschen Hydrazin-Synthese wird von verschiedenen Forschern<sup>1)</sup> angenommen, daß das primär gebildete  $\text{NH}_2\text{Cl}$  nicht durch Ammonolyse gemäß:

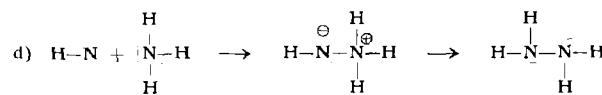


in die Endstufe des Hydrazins übergeführt wird, sondern über sekundär gebildete NH-Radikale:



oder  $\text{c) } \text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH} + \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ .

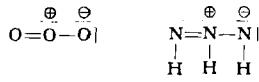
Diese reagieren mit  $\text{NH}_3$  dann weiter:



Einen direkten Beweis für diese aus dem Reaktionsablauf begründbare Anschauung erhofften wir durch Umsetzung freier NH-Radikale mit  $\text{NH}_3$  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 Mitarbeitern<sup>2)</sup> 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 Glimmentladungen 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  $-125^\circ\text{C}$  nicht nur Ammoniumazid ( $4 \text{ NH} \rightarrow \text{NH}_4\text{N}_3$ ), sondern zu 0,5% auch bereits Hydrazin (als Azid) gebildet wird ( $5 \text{ NH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_3$ ). Fritt man die Zersetzungprodukte des  $\text{NH}_3$  in der Glimmentladung nicht direkt aus, sondern führt ihnen unmittelbar nach Austritt aus der Entladung zuerst  $\text{NH}_3$  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 Zersetzungprodukt 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]

<sup>1)</sup> 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]. – <sup>2)</sup> F. O. Rice u. M. Freamo, J. Amer. chem. Soc. 73, 5529 [1951]; 75, 548 [1953]; F. O. Rice u. C. H. Grelecki, ebenda 79, 1880 [1957].

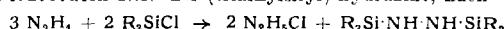
## Hydrazin-Silicium-Verbindungen

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 Röhren in  $\text{N}_2$ -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 mehrständiges 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 N,N'-Bis-(trialkylsilyl)-hydrazine, nach

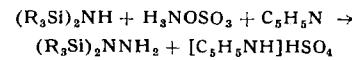


entstanden, als farblose, leicht hydrolysierende Flüssigkeiten, während das entspr. Triphenyl-Derivat fest ist. Die Verbindungen sind leicht löslich in Äther und Benzol, verbrennen mit leuchtender Flamme und reagieren explosionsartig mit konz.  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Dargestellt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

R	Kp	(Torr)	Fp	$n_D$	(Temp.)	D.	(Temp.)
$\text{CH}_3^*$	69–70 °C	40		1,4268	22 °C	0,8165	21 °C
$\text{C}_2\text{H}_5^*$	142–143 °C	20		1,4560	20 °C	0,8595	22,5 °C
	161–162 °C	40					
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	189–190 °C	20		1,4562	24 °C	0,8480	21,5 °C
$\text{C}_6\text{H}_5$				138–140 °			

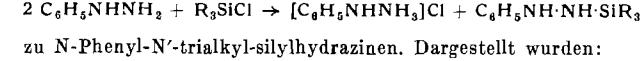
Ein monosubstituiertes Derivat konnte bei 2:1-Ansätzen nur als Triphenylsilyl hydrazin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si-NH-NH}_2$ , Fp 90–92 °C (Zers.) erhalten werden; sonst entstanden Gemische des disubstituierten Produkts mit unumgesetztem Hydrazin. Es ließ sich ferner durch Zutropfen eines 1:1-Gemisches von Trimethyl- und Triäthylchlorsilan zu Hydrazin neben den reinen disubstituierten Verbindungen (je 30%) ein N-Trimethylsilyl-N'-triäthyl-silylhydrazin,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-NH-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $K_{40}$  122 °C;  $n_D^{16,5}$  1,4422, darstellen (Ausbeute 35%).

Versuche, asymmetrisch substituiertes Hydrazin analog der bei A. Meuwesen<sup>1)</sup> 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  $\text{R}_3\text{SiCl}$ -Überschüssen und Zugabe von Pyridin zur Abspaltung und Bindung des  $\text{HCl}$  nicht erhalten werden. Da sich nach B. J. Aylett<sup>2)</sup> das  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiH}_3)_2$ , die einzige bisher bekannte Hydrazin-Silicium-Verbindung, bereits aus  $\text{N}_2\text{H}_4$  und  $\text{SiH}_3\text{J}$  in der Gasphase bei Raumtemperatur bildet, könnten wohl nur sterische Faktoren für das Ausbleiben der Reaktionen verantwortlich gemacht werden.

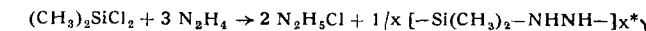
Analog Hydrazin reagiert – in Benzol gelöst – Phenylhydrazin mit  $\text{R}_3\text{SiCl}$ :



R	Kp	(Torr)	Fp	$n_D$	(Temp.)
$\text{CH}_3^*$	115–116 °C	12		1,5409	19 °C
$\text{C}_2\text{H}_5$	118–120 °C	0,5		1,5209	19 °C
$\text{C}_6\text{H}_5$			80 °C		

Methylhydrazin setzt sich mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  zu  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}(\text{CH}_3)-\text{NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $K_{40}$  73–75 °C,  $n_D^{19}$  1,3820;  $D_4^{19}$  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  $\text{SiC}_2\text{N}_2\text{H}_8$ , das in Benzol gelöst ein Molekulargewicht von  $\sim 3500$  besitzt.

Die mit<sup>\*</sup> 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]

<sup>1)</sup> A. Meuwesen u. H. Tischer, diese Ztschr. 67, 617 [1955]. – <sup>2)</sup> 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 erfolglos<sup>1)</sup>; die unter dem Einfluß der Dimethylamino-Gruppe empfindlich gewordene Si-Phenyl-Bindung brach zu leicht auf. Es interessierte, ob unsubstituierte Triaryl- bzw. Trialkyl-

siliciumperchlorate darstellbar waren und ob in diesen Verbindungen Perchlorate eines substituierten Silenium-Kations oder Silylester der Überchlorsäure vorliegen.

C. Eaborn<sup>2)</sup>) hatte Trialkylsilane mit Silberperchlorat umgesetzt und aus den mit Wasser zerlegten Reaktionsprodukten auf intermediäre Bildung von Siliciumperchloraten geschlossen, ohne sie zu isolieren:



M. Schmeisser<sup>3)</sup>) erhielt aus SiCl<sub>4</sub> und AgClO<sub>4</sub> in Acetonitril die extrem explosive Verbindung Si(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CN.

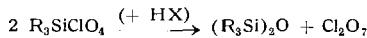
Läßt man zu einer benzolischen Lösung von Trialkyl- oder Triaryl-siliciumchloriden im trockenen N<sub>2</sub>-Strom eine benzolische Lösung von AgClO<sub>4</sub> unter Röhren zutropfen, so fällt quantitativ AgCl aus. Die filtrierte, klare, leicht gelbliche Flüssigkeit färbt sich beim Abdampfen des Lösungsmittels dunkelbraun bis schwarz, auch wenn man sie vorher über Tierkohle klärt. Durch wiederholte Vakuumdestillation in Anteilen von 1–2 ml können die Trialkyl-siliciumperchlorate als farblose Flüssigkeiten gewonnen werden: Dargestellt wurden:

R	Kp 35–38 °C	(Torr) 14	n <sub>D</sub>	(Temp.) 25 °C
CH <sub>3</sub>				
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	45–46 °C	1	1,4256	25 °C
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	75–76 °C	1	1,4350	25 °C

Die Verbindungen rauhen an der Luft, greifen Gummi und Kork an, zersetzen sich detonationsartig unter Ausstoßen schwarzer Rauchwolken in der Flamme oder bei plötzlichem Erhitzen (Abschmelzen von Ampullen), scheinen aber nicht so unberechenbar gefährlich wie die Alkylperchlorate zu sein.

Die Triaryl-siliciumperchlorate bleiben beim Abdampfen des Lösungsmittels als kristalline, mißfarbene, in Benzol nicht wieder lösliche Verbindungen zurück. Triphenyl-siliciumperchlorat, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiOCIO<sub>4</sub> zersetzt sich explosionsartig bei 180 °C, Tri-p-tolylsiliciumperchlorat [p-(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SiOCIO<sub>4</sub>, bei 200 °C].

Die Frage nach der Struktur, Siliciumperchlorat oder Überchlorsäuresilylester, müßte durch Umsetzung mit protonenaktiven Lösungsmitteln zu beantworten sein, da R<sub>3</sub>Si<sup>⊕</sup>ClO<sub>4</sub><sup>⊖</sup> mit H<sup>⊕</sup>X<sup>⊖</sup> in R<sub>3</sub>SiX und HClO<sub>4</sub>, R<sub>3</sub>SiO—ClO<sub>3</sub> mit HX jedoch in R<sub>3</sub>SiOH (→ H<sub>2</sub>O + R<sub>3</sub>SiOSiR<sub>3</sub>) + XClO<sub>3</sub> übergehen sollte. Bei den Reaktionen der noch in Benzol gelösten wie auch der reinen Verbindungen mit HOH, HOCH<sub>3</sub> oder HNH<sub>2</sub> erhielten wir jeweils die Disiloxane R<sub>3</sub>SiOSiR<sub>3</sub>, nie jedoch Verbindungen wie R<sub>3</sub>SiOCH<sub>3</sub> oder R<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub>. Wie von vornherein erwartet, liegen danach die Verbindungen R<sub>3</sub>SiClO<sub>4</sub> mit hoher Wahrscheinlichkeit als Überchlorsäure-trialkylsilylester, R<sub>3</sub>SiOCIO<sub>3</sub>, vor. Endgültige Bestätigung erhoffen wir durch Auswertung der IR-Spektren, da der Reaktionsverlauf auch gemäß:



gedeutet werden kann. So bildete sich (R<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O ebenfalls bei der Behandlung des R<sub>3</sub>SiClO<sub>4</sub> mit Äther; andererseits ergaben sich in den Solvolyseprodukten keine Anzeichen für XClO<sub>3</sub> (= NH<sub>2</sub>ClO<sub>3</sub> oder CH<sub>3</sub>OClO<sub>3</sub>).

Eingegangen am 23. Oktober 1957 [Z 525]

<sup>1)</sup> U. Wannagat u. F. Brandmair, Z. anorg. allg. Chem. 280, 223 [1955]. — <sup>2)</sup> C. Eaborn, J. chem. Soc. [London] 1955, 2517. — <sup>3)</sup> M. Schmeisser, diese Ztschr. 67, 493 [1955].

## Literatur

Physical Methods in Chemical Analysis, Band 3, herausgeg. v. W. G. Berl. Academic Press Inc., New York 1956. 1. Aufl., XII, 652 S. geb. \$ 15.—.

Der dritte Band dieses Sammelwerkes bringt wiederum aus der Feder von Fachspezialisten Einzelabhandlungen über analytische Methoden.

Die Röntgenstrahlanalyse, von der im ersten Bande die Absorption und Beugung behandelt wurden, wird in diesem Bande durch die Fluoreszenz-Analyse ergänzt. G. L. Clark gibt eine Übersicht über die Entwicklung und die Ergebnisse der Methode, die sich mit der Emissionsspektralanalyse zur Untersuchung anorganischer Proben wie Legierungen, Mineralien, Aschen u. dgl. bestens ergänzt. Als Erweiterung des Kapitels über Emissionspektrographie erscheint ein Abschnitt über Flammenphoto-

## Reaktionen des Schwefeldichlorids mit Pyridin und verwandten Verbindungen

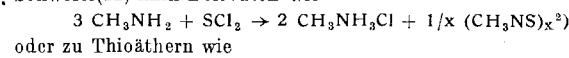
Von Priv.-Doz. Dr. U. WANNAGAT  
und Dipl.-Chem. G. SCHINDLER

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

SiCl<sub>4</sub> reagiert erstaunlich heftig mit Pyridin (= Py) unter Bildung eines feinkristallinen Körpers SiCl<sub>4</sub>Py<sub>2</sub>, der thermisch recht stabil ist und als wahrscheinlichste Struktur die Ausbildung eines Elektronendodezets um das Si-Atom unter Einbeziehung der freien Elektronenpaare des Py-Stickstoffatoms in die d-Niveaus des Si besitzt<sup>1)</sup>. Es interessierte, ob sich die Chloride der in der gleichen Periode weiter rechts stehenden Elemente ähnlich wie SiCl<sub>4</sub> dem Pyridin und seinen Homologen gegenüber verhalten würden.

PCl<sub>3</sub> reagiert – ebenso wie S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – unter normalen Bedingungen nicht mit Pyridin. Dagegen setzt sich SCl<sub>2</sub> unter merklicher Wärmetönung mit Pyridin um. Das aus einer Lösung des SCl<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> beim Zutropfen von Pyridin mit einer Ausbeute von 70–80% ausfallende weiße, röntgenkristalline Produkt besitzt die Zusammensetzung SCl<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>. Es zerstetzt sich am Licht allmählich unter Braunkärfbung, thermisch langsam bereits oberhalb Raumtemperatur und schmilzt, rasch erhitzt, bei 97–98 °C. Die analog mit α-Picolin gebildete Substanz der (angennäherten) Zusammensetzung SCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N) ist sehr unbeständig. Mit Chinolin reagiert SCl<sub>2</sub> zu einem gelben, röntgenkristallinen Körper SCl<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N) vom Fp 71–73 °C (Zers.). Acridin ergibt mit SCl<sub>2</sub> kein einheitliches Reaktionsprodukt; hier liegen offensichtlich Gemische von SCl<sub>2</sub>(C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N) und C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N Cl<sub>2</sub> vor. Ebenso ist das aus 2,2'-Dipyridyl und SCl<sub>2</sub> zu erhaltende Produkt als Gemisch von SCl<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) und einem kernchlorierten Derivat des N-Heterocyclen anzusehen. Die genannten SCl<sub>2</sub>-Additionsverbindungen rauchen an der Luft und zersetzen sich stürmisch mit Wasser unter Rückbildung der organischen Komponente und Schwefel-Abscheidung. Kalorimetrische Titrationen zeigten, daß Addukte in anderen Stöchiometrischen Verhältnissen als 1:1 bzw. 1:2 nicht auftreten.

Die Vielseitigkeit der Einwirkung des SCl<sub>2</sub> auf Ammoniak-Derivate mit organischen Substituenten wie SCl<sub>2</sub>- oder Cl<sub>2</sub>-Addition, Chlorierung, Kondensationen unter HCl-Abspaltung zu Schwefel(II)-iminen-Derivaten wie



2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + SCl<sub>2</sub> → 2 HCl + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3)</sup> zeigt sich auch bei der Einwirkung von SCl<sub>2</sub> auf Acetonitril als Lösungsmittel. Es fällt bei zweitägigem Stehen in mäßiger Ausbeute eine gelbgrüne, kristalline Verbindung vom Fp 132–133 °C mit der Zusammensetzung C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. Sie bildet sich auch aus Chlor-acetonitril und S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und ist vermutlich im labilen Fünfringsystem eines 2,3,4-Trichlor-2,3-dithiazols aufgebaut.

Es gelang nicht, SCl<sub>4</sub> in Tetrahydrofuran-Lösung oder in ätherischer Suspension bei –60 °C mit Pyridin unzersetzt zur Reaktion zu bringen. In den sehr zerstörenden, zur Cl<sub>2</sub>-Abspaltung neigenden Produkten lag neben SCl<sub>4</sub>-Py-Addukt auch das SCl<sub>4</sub>Py<sub>2</sub> vor. Ebenso konnte SCl<sub>2</sub>Py<sub>2</sub> durch Einwirkung von Cl<sub>2</sub> nur teilweise zu einem SCl<sub>4</sub>-Py-Addukt umgewandelt werden. Setzt man äquimolare Mengen von SCl<sub>2</sub> und SCl<sub>4</sub> in Tetrahydrofuran mit NH<sub>3</sub> um, so erhält man mit über 50% Ausbeute (SN)<sub>4</sub>, das bereits nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol schmelzpunktsrein ist und auf Schlag detoniert.

Eingegangen am 23. Oktober 1957 [Z 526]

<sup>1)</sup> U. Wannagat u. R. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. 277, 73 [1954]. —

<sup>2)</sup> B. D. Stone u. M. L. Nielsen, J. Amer. chem. Soc. 79, 1264 [1957].

<sup>3)</sup> E. Holzmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2056 [1888].

metrie von K. W. Gardiner, der gut in die Methode einführt, die handelsüblichen (USA) Geräte vergleicht und eine Zusammenstellung der Möglichkeiten und der Grenzen der Flammenphotometrie bringt. Das Kapitel über Absorptionsspektroskopie des ersten Bandes erweitert ein Abschnitt über Mikrowellenspektroskopie. B. P. Dailey gibt eine theoretische Einführung und eine kurze Schilderung gebräuchlicher Mikrowellenspektrographen; eine Diskussion der Möglichkeiten dieser Methode im Vergleich zu den bereits eingeführten physikalisch-analytischen Methoden vermisst man besonders deswegen, weil die angeführten Beispiele analytisch kaum Vorteile gegenüber der IR- oder Massenspektroskopie aufweisen. Es folgen drei Artikel über elektroanalytische Methoden der Spuren-Analyse von W. D. Cooke, über Elektrochromatographie (Elektrophorese) von T. Wieland und K. Dose sowie über