

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

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].

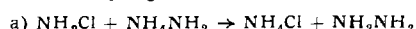
## Zur Hydrazin-Bildung aus NH-Radikalen

Von Priv.-Doz. Dr. U. WANNAGAT

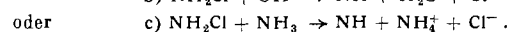
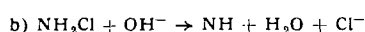
und Dipl.-Chem. H. KOHNEN

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

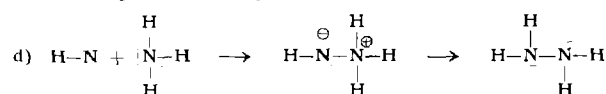
Bei der Raschig'schen Hydrazin-Synthese wird von verschiedenen Forschern<sup>1)</sup> angenommen, daß das primär gebildete  $\text{NH}_2\text{Cl}$  nicht durch Ammonolyse gemäß:



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



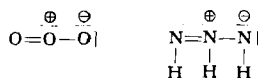
Diese reagieren mit  $\text{NH}_3$  dann weiter:



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 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  $-125^\circ\text{C}$  nicht nur Ammoniumazid ( $4 \text{NH} \rightarrow \text{NH}_4\text{N}_3$ ), sondern zu 0,5 % auch bereits Hydrazin (als Azid) gebildet wird ( $5 \text{NH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HN}_3$ ). Friert man die Zersetzungsprodukte des  $\text{HN}_3$  in der Glühmentladung 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 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]

<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. 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

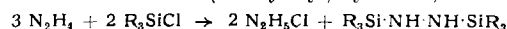
Von Priv.-Doz. Dr. U. WANNAGAT

und Dipl.-Chem. W. LIEHR

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

Versetzt man wasserfreies Hydrazin tropfenweise unter Rühren in  $\text{N}_2$ -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 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

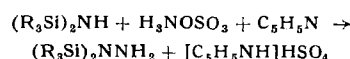


entstanden, als farblose, leicht hydrolysierende Flüssigkeiten, während das entspr. Triphenyl-Derivat fest ist. Die Verbindungen sind leicht löslich in Äther und Benzol, verbrennen mit leuchtender Flamme und reagieren explosionsartig mit konz.  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Dargestellt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

R	Kp	(Torr)	Fp	$n_D$	(Temp.)	D.	(Temp.)
$\text{CH}_3^*$	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					
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	189–190 °C	20		1,4562	24 °C	0,8480	21,5 °C
$\text{C}_6\text{H}_5$			138–140 °				

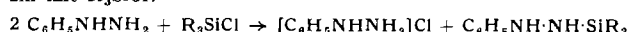
Ein monosubstituiertes Derivat konnte bei 2:1-Ansätzen nur als Triphenylsilyl hydrazin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si-NH-NH}_2$ , Fp  $90\text{--}92^\circ\text{C}$  (Zers.) erhalten werden; sonst entstanden Gemische des disubstituierten Produkts mit unumgesetztem Hydrazin. Es ließ sich ferner durch 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,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-NH-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , Kp<sub>40</sub>  $122^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{16,5}$  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 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  $\text{SiH}_4\text{J}$  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  $\text{R}_3\text{SiCl}$ :

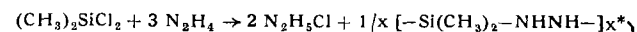


zu N-Phenyl-N'-trialkyl-silylhydrazinen. Dargestellt wurden:

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  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}(\text{CH}_3)-\text{NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ , Kp<sub>40</sub>  $73\text{--}75^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20}$  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  $\sim 3500$  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]

<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“,  $[p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{Si}^+\text{ClO}_4^-$  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-