

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

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]

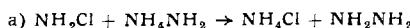
¹⁾ U. Wannagat, G. Mennicken u. J. Rademachers, Z. anorg. allg. Chem. 268, 69 [1952]; 286, 81 [1956].

Zur Hydrazin-Bildung aus NH-Radikalen

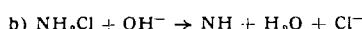
Von Priv.-Doz. Dr. U. WANNAGAT
und Dipl.-Chem. H. KOHnen

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

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

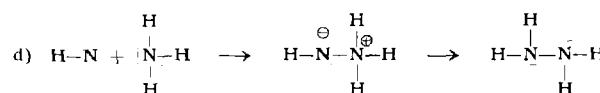


in die Endstufe des Hydrazins übergeführt wird, sondern über sekundär gebildete NH-Radikale:



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

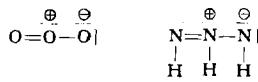
Diese reagieren mit NH_3 dann weiter:



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 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°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 ($5 \text{ NH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_3$). Friert man die Zersetzungsprodukte des NH_3 in der Glimmentladung 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. Freamo, J. Amer. chem. Soc. 73, 5529 [1951]; 75, 548 [1953]; F. O. Rice u. C. H. Grelecki, ebenda 79, 1880 [1957].

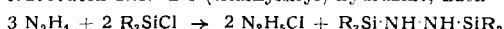
Hydrazin-Silicium-Verbindungen

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 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 mehrstündigem 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 $\text{N,N}'\text{-Bis-(trialkylsilyl)-hydrazine}$, nach

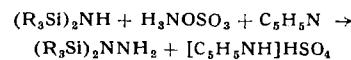


entstanden, als farblose, leicht hydrolysierende Flüssigkeiten, während das entspr. Triphenyl-Derivat fest ist. Die Verbindungen sind leicht löslich in Äther und Benzol, verbrennen mit leuchtender Flamme und reagieren explosionsartig mit konz. $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1). Dargestellt wurden:

R	Kp	(Torr)	Fp	n_D	(Temp.)	D.	(Temp.)
CH_3^*	69–70 $^\circ\text{C}$	40		1,4268	22 $^\circ\text{C}$	0,8165	21 $^\circ\text{C}$
C_2H_5^*	142–143 $^\circ\text{C}$	20		1,4560	20 $^\circ\text{C}$	0,8595	22,5 $^\circ\text{C}$
	161–162 $^\circ\text{C}$	40					
$\text{n-C}_3\text{H}_7$	189–190 $^\circ\text{C}$	20		1,4562	24 $^\circ\text{C}$	0,8480	21,5 $^\circ\text{C}$
C_6H_5				138–140 $^\circ$			

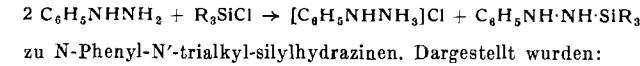
Ein monosubstituiertes Derivat konnte bei 2:1-Ansätzen nur als Triphenylsilyl hydrazin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si-NH-NH}_2$, Fp 90–92 $^\circ\text{C}$ (Zers.) erhalten werden; sonst entstanden Gemische des disubstituierten Produkts mit unumgesetztem Hydrazin. Es ließ sich ferner durch Zutropfen eines 1:1-Gemisches von Trimethyl- und 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 $^\circ\text{C}$; $n_D^{16,5}$ 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 Zufügung 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_3J in der Gasphase bei Raumtemperatur bildet, könnten wohl nur sterische Faktoren für das Ausbleiben der Reaktionen verantwortlich gemacht werden.

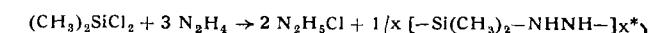
Analog Hydrazin reagiert – in Benzol gelöst – Phenylhydrazin mit R_3SiCl :



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

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 $^\circ\text{C}$, 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 ~ 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-