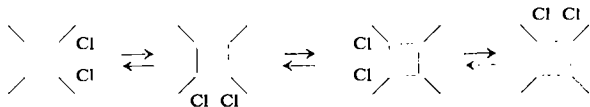


haupt eine eindeutige Markierung möglich ist, scheint bei dessen hoher Reaktivität zweifelhaft. Vielmehr tritt sicher sehr schnell eine Tautomerie der folgenden Art ein:



Somit müssen in Zukunft andere Wege beschritten werden, um die Existenz eines Cyclobutadiens nachzuweisen. Fest steht auf Grund unserer Versuche allerdings, daß auch Tetramethyl-cyclobutadien – wenn es überhaupt existiert – nicht nur keine aromatenähnliche, sondern eine sehr energiereiche Verbindung sein muß.

Eingegangen am 9. März 1962 [A 222]

Reaktivität von Dichlor- und Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen und Hydrolysierbarkeit der Färbungen

VON DR. O. THUMM UND DR. J. BENZ
SANDOZ AG., BASEL (SCHWEIZ)

An einigen Beispielen wird gezeigt, daß die Reaktivität von Dichlor- und Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen und die Hydrolysierbarkeit der Färbungen durch das Brückenglied zwischen farbgebendem Körper und Reaktivsystem bestimmt wird. Mit steigender Reaktivität der Farbstoffe nimmt die Tendenz der Färbungen zur sauren und vor allem zur alkalischen Hydrolyse zu. In alkalischem Medium werden die Färbungen von Farbstoffen mit Sauerstoffbrücken vorwiegend zwischen dem Reaktivsystem und dem farbgebenden Körper gespalten, während bei Färbungen von Farbstoffen mit Imino- oder Methyliminobrücken die Bindung Reaktivsystem-Cellulose hydrolysiert wird.

Reaktivfarbstoffe reagieren mit dem textilen Substrat unter Bildung einer homöopolaren Bindung. 1956 brachte die ICI mit den Procionfarbstoffen die ersten Reaktivfarbstoffe für Cellulose auf den Markt. Reaktivfarbstoffe für Wolle (Remalan- und Cibalanbrillant-Farbstoffe) waren bereits im Handel. Die rasche Entwicklung auf dem Gebiet der Reaktivfarbstoffe, die heute noch in vollem Fluß ist, setzte jedoch erst mit dem Erscheinen der Procionfarbstoffe in großem Umfang ein. Auch das Gebiet der Reaktivfarbstoffe für andere textile Substrate wurde weiterbearbeitet. Als Resultat sind u. a. die Procinylfarbstoffe, eine Klasse von reaktiven Dispersionsfarbstoffen für Polyamidfasern, entstanden. Die Reaktivfarbstoffe für Cellulose beanspruchen heute jedoch das Hauptinteresse.

Der Erfolg der Reaktivfarbstoffe für Cellulosefasern ist vor allem in der Brillanz und den hohen Naßechtheiten ihrer Färbungen begründet. Die Brillanz der Reaktivfärbungen, die sich mit Farbstoffen anderer Klassen vielfach nicht erreichen läßt, beruht auf den unkomplizierten, schmalen Absorptionsbanden, welche die einfach gebauten Farbstoffmoleküle aufweisen. Die guten Naßechtheiten dagegen basieren auf der Stabilität der aus dem Farbstoff und der Cellulose entstehenden Verbindung.

Ein Teil der Echtheiten und Eigenschaften von Reaktivfärbungen wird durch das Reaktivsystem festgelegt. Es sind dies jene Eigenschaften, die durch die Widerstandsfähigkeit der Färbung gegen Hydrolyse gegeben sind. Nur wenn eine Reaktivfärbung eine minimale Beständigkeit gegen saure und alkalische Hydrolyse besitzt, ist sie praktisch brauchbar. Wie weit diese Resistenz gegen

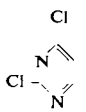









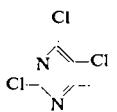









muß, hängt vom Verwendungszweck des gefärbten Materials ab.

Die Widerstandsfähigkeit der Reaktivfärbungen gegen alkalische Einflüsse muß außerdem in Zusammenhang mit der Reaktivität der Farbstoffe gebracht werden. Alle bisher bekannten Reaktivfarbstoffe werden mit dem Cellulosegewebe in alkalischem Medium umgesetzt. Damit besteht die Möglichkeit, daß im Verlauf der Fixierung die bereits gebildete Färbung wieder verseift. Von einem brauchbaren Reaktivsystem muß verlangt werden, daß die Verseifungsgeschwindigkeit der Färbung unter den Bedingungen der Fixierung gegenüber der Fixiergeschwindigkeit vernachlässigt werden kann.

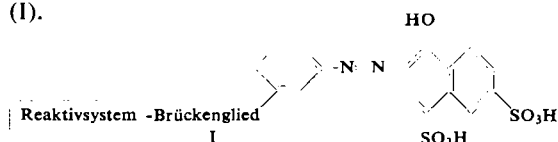
Erhebliche praktische Bedeutung besitzt auch die Beständigkeit von Reaktivfärbungen gegen saure Hydrolyse. Gefärbte Cellulosegewebe werden meist unter saurer Katalyse mit Kunstharzausrüstungen versehen. Auch eine saure Atmosphäre, wie sie in vielen Industriebezirken herrscht, vermag leicht hydrolysierbare Reaktivfärbungen anzugreifen. Selbst wenn solche sauren Hydrolysen sehr langsam verlaufen, können sie bei langen Lagerzeiten zu einem deutlichen Abbau führen. Mit zunehmender Verwendung von Mischgeweben aus Cellulose und synthetischen Fasern steigt die Bedeutung der sauren Überfärbbarkeit des gefärbten Celluloseanteils.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet die Untersuchung der Widerstandsfähigkeit von Färbungen mit Di- und Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen gegen alkalische und saure Hydrolyse sowie der Fixiergeschwindigkeit der Farbstoffe. Da diese Eigenschaften als Funktion des

Farbtafel

	Reaktivsystem	Brückenglied	Färbung vor der Prüfung	Waschechtheit (SNV 95815) Waschflotte auf Wolle	Überfärbung (SNV 95876) Begleitgewebe Wolle
II		NH -			
III		- O -			
IV		- CH ₂ O -			
V		-NH-			
VI		N- CH ₃			
VII		O -			

Reaktivsystems erfaßt werden sollten, wurden Farbstoffe mit demselben farbgebenden Körper dargestellt (I).



Das Brückenglied vermag auf Grund der Bindungsverhältnisse am Pyrimidinring einen Einfluß auf die Reaktivität des Farbstoffs und auf die Hydrolysierbarkeit der Färbung auszuüben. Die für unsere Untersuchungen benutzten Kombinationen vom Typ I sind in der Farbtafel wiedergegeben. Die Formulierungen der beiden halogenierten Pyrimidinreste setzen voraus, daß sym. Trichlor- und Tetrachlorpyrimidin bei der Kondensation mit dem Brückenglied ihr 4-ständiges Halogenatom austauschen [1].

Außer den in der Farbtafel aufgeführten Kombinationen haben wir eine beträchtliche Zahl ähnlicher Farbstoffe unter-

[1] H. Ackermann u. P. Dussy, *Melliand Textilber.* 42, 1167 (1961).

sucht und gelangten im wesentlichen zu denselben Gesetzmäßigkeiten. Einige Resultate solcher Untersuchungen werden im folgenden mitverwendet.

Sämtliche Farbstoffe wurden in Richttypstärke nach dem Thermofixierverfahren auf mercerisierte Baumwolle gefärbt. Geprüft wurde die Hydrolysebeständigkeit der sorgfältig ausgewaschenen Färbungen.

Die Beständigkeit der Färbungen in alkalischem Medium haben wir an Hand des Waschechtheitstests Nr. 5 (SNV 95 815) geprüft; die Gewebe wurden 4 Std. in einer 95 °C warmen Flotte, die Seife und 2 g Soda/l enthielt, mechanisch umgezogen. Der pH-Wert der Waschflotte betrug ca. 10. Der in die Waschflotte ausgeblutete Farbstoffanteil wurde durch Säurezusatz auf Wolle gefärbt. Dies war nötig, weil alle Farbstoffe auf Grund der Natur des farbgebenden Körpers nur eine geringe Substantivität besitzen und nicht auf Cellulose aufziehen.

In Anlehnung an die Arbeiten von *van der Eltz* [2] haben wir die saure Hydrolysierbarkeit an Hand der Überfärbbarkeit in Schwefelsäure (SNV 95876) geprüft. Die Färbungen wurden in einer Flotte, die Natriumsulfat und 0,08 Gew.-% Schwefelsäure enthielt, 90 min bei 98 °C bewegt. Der pH-Wert der Flotte betrug ungefähr 2. Der abgezogene Farbstoff zieht auf begleitendes Wollgewebe auf.

[2] H. U. van der Eltz, *Melliand Textilber.* 42, 929 (1961).

Die relative Stabilität der Färbungen ergibt sich aus dem Vergleich der Wollfärbungen. Die Ergebnisse stimmen mit den in einer früheren Arbeit [3] mitgeteilten weitgehend überein.

Einen Einblick in den Verlauf der Hydrolyse erhielten wir durch die chromatographische Untersuchung der Hydrolysate. Diese Methode gestattet, durch Identifizierung der Spaltprodukte festzustellen, ob die Bindung zwischen der Cellulose und dem Reaktivsystem oder zwischen dem Reaktivsystem und dem fargebendem Körper hydrolysiert wird.

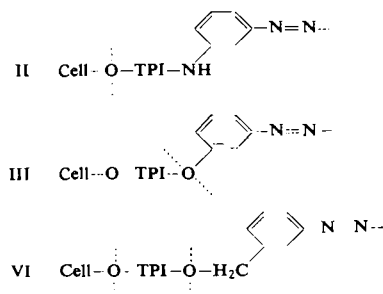
Die Reaktivität der Farbstoffe, die vor allem im Zusammenhang mit der alkalischen Hydrolysierbarkeit der Färbungen interessiert, wurde zumeist nach dem Pad-Jig-Verfahren unter Laugenzusatz bei Raumtemperatur geprüft. Die Ausbeuten der Farbstoffe ermittelten wir nach der Methode von *Michie und Thornton* [4], die *Dawson et al.* [5] erstmals auf Reaktivfärbungen anwendeten, als Funktion der Fixierzeit.

Die Farbtafel zeigt, daß der Farbstoff II mit der Imino-
brückenbindung unter alkalischen Bedingungen prak-
tisch nicht hydrolysiert wird. Dagegen sind die Färbun-
gen mit den Farbstoffen III und IV (Sauerstoffbrücken)
gegen Alkali deutlich weniger stabil.

Die chromatographische Untersuchung eines Hydrolysates, das unter energischeren Bedingungen erhalten wurde, ergab die in Tabelle 1 gezeigten Spaltstellen.

Die in Tabelle 1 wiedergegebenen Resultate sind leicht verständlich, wenn man sym. Trichlorpyrimidin als Chlorid der Barbitursäure betrachtet. Im Farbstoff II ist das Reaktivsystem über eine Säureamidbindung an den

Tabelle 1. Verseifung der Färbungen mit Dichlorpyrimidyl-Farbstoffen



TPI = zweiwertiger Rest des sym. Trichlorpyrimidins

farbgebenden Körper gebunden. Daß diese Bindung gegen Alkali stabiler ist als die Esterbindung zwischen der Reaktivkomponente und der Cellulose, muß erwartet werden. Anders liegen die Verhältnisse beim Farbstoff III: der Pyrimidylrest ist auf der einen Seite über eine Phenolesterbindung mit dem farbgebenden Körper verbunden, auf der anderen Seite ist er mit einer aliphatischen Hydroxylgruppe der Cellulose verestert. Daß bei einem alkalischen Angriff zuerst die Esterbindung mit dem Phenol verseift, verwundert nicht, denn Phenol-ester sind alkalisch leichter verseifbar als Ester mit primären Alkoholen. Auch bei der Färbung mit dem Farbstoff IV ist der Pyrimidinring sowohl mit der Cellulose als auch mit dem farbgebenden Körper verestert. An beiden Esterbindungen sind aliphatische Hydroxylgruppen beteiligt. Reagiert die Cellulose überwiegend mit ihren primären Hydroxylgruppen, was wahrscheinlich

ist [6], so ist zu erwarten, daß beide Esterbindungen durch Alkali ungefähr gleich stark hydrolysiert werden.

Die Art der Bindung zwischen Reaktivsystem und fargebendem Körper hat auf die alkalische Hydrolysierbarkeit der Färbungen in den angeführten drei Beispielen einen bedeutenden Einfluß. Abb. 1 zeigt, daß das Brückenglied auch die Reaktionsfähigkeit des Farbstoffs beeinflußt. Die drei Dichlorpyrimidyl-Farbstoffe

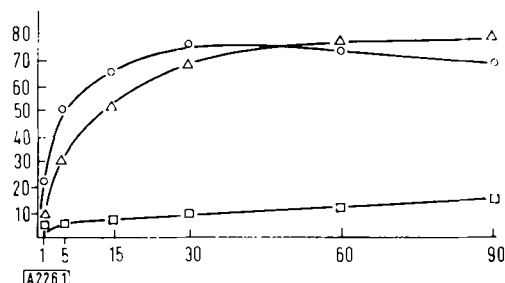


Abb. 1. Reaktivität der Farbstoffe II (\square), III (o) und IV (Δ).
Ordinate: Fixierausbeute [%]
Abszisse: Zeit [min]

wurden unter denselben Bedingungen nach dem Pad-Jig-Verfahren unter Laugenzusatz bei Raumtemperatur gefärbt. Nach den angegebenen Zeiten wurde jeweils ein Stück der Färbung abgetrennt und die Fixierausbeute bestimmt. Die Reaktivität der Dichlorpyrimidyl-Farbstoffe steigt mit zunehmender positiver Teilladung des Kohlenstoffatoms im Pyrimidinring, an welchem das bewegliche Halogenatom sitzt. Die beiden Farbstoffe III und IV, in denen die Reaktivkomponente über ein Sauerstoffatom an den farbgebenden Körper gebunden ist, reagieren entsprechend sehr viel rascher als der Farbstoff II mit der Iminobrücke.

Der Farbstoff III erreicht unter den gewählten Bedingungen seine maximale Fixierausbeute bereits nach ungefähr 30 min. Bei längeren Fixierzeiten tritt eine deutliche Rückverseifung der alkaliempfindlichen Färbung ein. Der Farbstoff II mit der Iminobrücke dagegen ergibt Färbungen mit einer hohen Resistenz gegen die alkalische Hydrolyse, doch benötigt er zur Erreichung der maximalen Fixierausbeute unter denselben Bedingungen ungefähr 50 Std.

Die Farbtabelle zeigt, daß die Tendenz der Färbungen der drei Dichlorpyrimidyl-Farbstoffe II bis IV zur sauren Hydrolyse ungefähr parallel läuft mit der Hydrolysierbarkeit unter den von uns gewählten alkalischen Hydrolysierbedingungen. Der im Farbstoff II verkörperte Drimarentypus zeigt neben der sehr guten Alkalibeständigkeit auch eine hervorragende Beständigkeit gegen die saure Hydrolyse, während die Farbstoffe III und IV mit Sauerstoffbrücken deutlich schlechtere Resultate ergeben.

Die Resultate der alkalischen Waschechtheitsprüfung mit den Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen V bis VII lassen erkennen, daß die Imino- und etwas weniger die Methyliminobindung zwischen Reaktivkomponente und farbigem Körper auch hier alkalistabilere Färbungen ergeben als die Phenolesterbindung.

Die chromatographische Untersuchung der unter schärferen Bedingungen erhaltenen Hydrolysate hatte das in Tabelle 2 wiedergegebene Resultat.

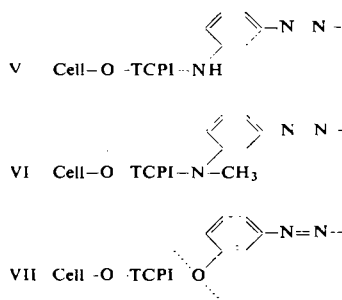
[6] H. Zollinger, *Angew. Chem.* 73, 125 (1961).

[3] *J. Benz*, *J. Soc. Dyers Colorists* 77, 734 (1961).

[4] A. G. H. Michie u. R. Thornton, J. Soc. Dyers Colorists 69, 629 (1953).

[5] T. L. Dawson, A. S. Fern u. C. Preston, J. Soc. Dyers Colorists 76, 210 (1960).

Tabelle 2. Verseifung der Färbungen von Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen



TCPI = zweiwertiger Rest des Tetrachlorpyrimidins

Die Färbungen mit den Farbstoffen V und VI, die über eine Imino- bzw. eine Methyliminobrücke mit dem Reaktivrest verbunden sind, hydrolysieren in alkalischem Medium so, daß vornehmlich die Bindung des Farbstoffes mit der Cellulose aufgespalten wird. Bei der Färbung mit dem Farbstoff VII dagegen wird die Bindung zwischen dem Pyrimidinring und der farbgebenden Komponente gelöst. Die Farbstoffe V und VII verhalten sich damit wie die entsprechend gebauten Dichlorpyrimidyl-Derivate.

Den Einfluß des Brückengliedes auf die Reaktivität der Farbstoffe zeigt Abb. 2.

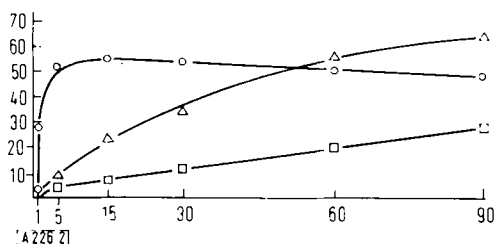


Abb. 2. Reaktivität der Farbstoffe V (□), VI (Δ) und VII (○).
Ordinate: Fixierausbeute [%]
Abszisse: Zeit [min]

Wie bei den Dichlorpyrimidyl-Farbstoffen II und III ist bei den Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen der Übergang von der Imino- zur Sauerstoffbrücke mit einer Steigerung der Reaktivität verbunden. Die Erklärung für dieses Verhalten bildet auch in diesem Fall die Beeinflussung der positiven Teilladung des Pyrimidinkerns durch das Brückenglied. Wie beim Farbstoff III führt beim Trichlorpyrimidyl-Farbstoff VII eine über die optimale Zeit hinaus verlängerte Fixierung zur Rückverseifung der alkaliempfindlichen Färbung.

Die Reaktivitätssteigerung, die man beim Ersatz der Iminogruppe durch eine Methyliminogruppe erhält,

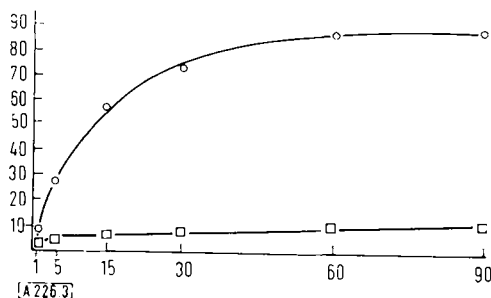
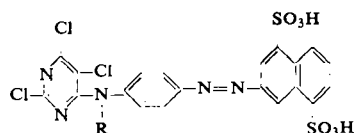


Abb. 3. Reaktivitätssteigerung beim Übergang von einer Imino- zur Methyliminobrücke in Farbstoffen vom Typ



Ordinate: Fixierausbeute [%]
Abszisse: Zeit [min]

zeigt Abb. 3 an einem Farbstoffpaar mit anderem farbgebendem Körper.

Es ist gezeigt worden, daß die trägere Reaktion von Trichlorpyrimidyl-Verbindungen primärer aromatischer Amine gegenüber der entsprechenden N-Methyl-Verbindungen ihre Ursache im stärkeren Säurecharakter des erstgenannten Typus hat [1]. Im laugenalkalischen Fixiermedium wird das Proton der Iminogruppe größtenteils abgespalten, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist durch die relativ kleine Konzentration an reaktionsfähiger, undissoziierter Verbindung festgelegt.

Daß der Ersatz der Iminogruppe durch die Methyliminogruppe zu einer Steigerung der Reaktivität führt, läßt erwarten, daß das Reaktivitätsverhältnis bei Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen mit Iminogruppen von der Basizität dieser Gruppen und dem pH-Wert des Fixiermediums abhängt. Der Beweis für diese Vermutung ist färberisch nicht einfach zu führen, weil mit der Änderung der Basizität der zu kondensierenden Amino-Gruppe zumeist auch andere Eigenschaften des Farbstoffes, wie Substantivität und Salzempfindlichkeit, die das färberische Verhalten beeinflussen, geändert werden.

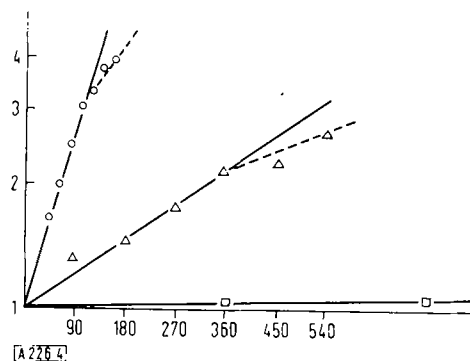
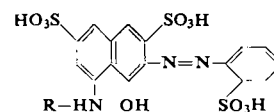
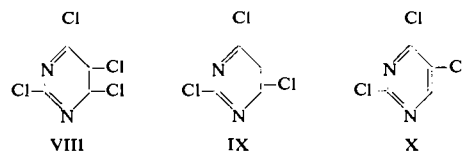


Abb. 4. Reaktivität von Farbstoffen des Typs



(○) R = einwertiger Rest des Tetrachlorpyrimidins (VIII)
(Δ) R = einwertiger Rest des sym. Trichlorpyrimidins (IX)
(□) R = einwertiger Rest des asym. Trichlorpyrimidins (X).
Ordinate: c_0/c_0-c_f
Abszisse: Zeit [min]

Daß die Trichlorpyrimidyl-Farbstoffe gegenüber analog gebauten Farbstoffen mit dem Dichlorpyrimidyl-Rest neben einer geringfügig verstärkten Tendenz zur alkalischen und zur sauren Hydrolyse eine deutlich größere Reaktivität aufweisen, zeigt Abb. 4.



Farbstoffe mit den Resten des sym. (IX) und des asym. (X) Trichlorpyrimidins und des Tetrachlorpyrimidins (VIII) wurden nach dem Klotz-Aufdock-Verfahren bei 50 °C aufgefärbt.

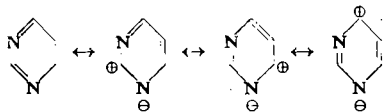
Zumindest anfänglich verläuft die Fixierung aller drei Farbstoffe als Reaktion erster Ordnung. Ackermann

und Dussy [1] haben für die Fixierung von Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen dieselbe Feststellung gemacht. Für die Geschwindigkeitskonstanten unter den von uns gewählten Fixierbedingungen ergaben sich die in Tabelle 3 angegebenen Werte.

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten für die Fixierung der in Abb. 4 beschriebenen Farbstoffe

Farbstoff mit dem Rest	k [min ⁻¹]
VIII	11,4 · 10 ⁻³
IX	2,16 · 10 ⁻³
X	0,109 · 10 ⁻³

Die Verminderung der Reaktivität beim Übergang vom Trichlorpyrimidyl-Rest (VIII) zu den Resten des sym. und asym. Trichlorpyrimidins (IX und X) findet seine Erklärung in den Eigenschaften des Pyrimidinkerns. Infolge der unterschiedlichen Elektronenaffinität der Stickstoff- und der Kohlenstoffatome sind die folgenden Resonanzformeln möglich:



Der Elektronenmangel in den Stellungen 2, 4 und 6 des Pyrimidinkerns bewirkt, daß Halogenatome in diesen

Positionen beweglich sind. Die 5-Stellung dagegen wird durch die beiden Heteroatome wenig beeinflusst. Ein Halogenatom in der 5-Stellung des Pyrimidinrings reagiert daher ebenso träge wie aromatisch gebundenes Halogen. Es bewirkt aber eine merkliche Aktivierung der Halogenatome in den Positionen 2, 4 und 6. Dieser aktivierende Einfluß des 5-ständigen Chloratoms ist der Grund für die bessere Reaktivität von Farbstoffen mit dem einwertigen Rest des Tetrachlorpyrimidins (VIII). Sehr viel stärker als durch ein 5-ständiges Chloratom wird die Beweglichkeit der Halogenatome in den Stellungen 2, 4 und 6 durch eine 5-ständige Nitrogruppe erhöht. Entsprechend zeigen Farbstoffe mit dem Rest des 5-Nitro-2.4.6-trichlorpyrimidins eine noch größere Reaktivität als Farbstoffe mit dem Rest des Tetrachlorpyrimidins. Andererseits ist die Reaktivität von Farbstoffen mit dem Rest des 5-Methyl-2.4.6-trichlorpyrimidins etwas geringer.

Farbstoffe mit dem Rest des 2.4.5-Trichlorpyrimidins (X) sind weniger reaktiv als analog gebaute Farbstoffe mit dem Rest des sym. Trichlorpyrimidins (IX). Dies beruht darauf, daß die Chloratome in den Stellungen 2 und 6 auch unter dem Einfluß des 5-ständigen Chloratoms in (X) nicht so reaktionsfähig werden, wie es das 4-ständige Chloratom in (IX) infolge der Resonanz des Pyrimidinkerns ist.

Eingegangen am 29. Mai 1962 [A 226]

ZUSCHRIFTEN

Hydrolytische Spaltung höherer Oxyde von Praseodym und Terbium

Von Prof. Dr. G. Brauer und Dipl.-Chem. B. Pfeiffer

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Brsg.

Höhere Praseodymoxymyde mit einer Zusammensetzung zwischen $\text{PrO}_{1,50}$ und $\text{PrO}_{1,83}$ hydrolysieren an feuchter Luft bei Raumtemperatur unter Valenzdisproportionierung. Dabei entstehen als getrennte und in sich wohlkristallisierte Verbindungen $\text{Pr}(\text{OH})_3$ (Gitterkonstanten $a = 6,47$, $c = 3,78$ Å) und PrO_2 ($a = 5,394$ Å). Die Reaktion läßt sich durch Kochen mit Wasser unter Rückfluß beschleunigen. Sie kann für eine neuartige Reindarstellung von PrO_2 ausgenutzt werden: man erhält reines PrO_2 durch Auskochen von Pr_6O_{11} mit 90-proz. Essigsäure.

Die Hydrolyse höherer Terbiumoxyde verläuft wesentlich träger und weniger einfach. Man benötigt eine Reaktionstemperatur über 200 °C und erhält die kristallisierten Phasen $\text{Tb}(\text{OH})_3$ ($a = 6,31$, $c = 3,59$ Å), $\text{TbO}_{1,823}$ [1] ($a = 5,28$ Å) und TbO_2 ($a = 5,220$ Å). Reines TbO_2 von streng formelmäßiger Zusammensetzung kann man durch Auskochen von Tb_4O_7 mit einem Gemisch aus gleichen Volumenteilen konz. Salzsäure und Eisessig gewinnen. TbO_2 war bisher nur mit atomarem Sauerstoff zugänglich [1, 2].

Eingegangen am 6. August 1962 [Z 323]

[1] N. C. Baenziger, H. A. Eick, H. S. Schuldt u. L. Eyring, J. Amer. chem. Soc. 83, 2219 (1961).

[2] D. M. Gruen, W. C. Koehler u. J. J. Katz, J. Amer. chem. Soc. 73, 1475 (1951).

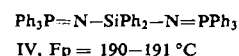
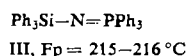
Triphenylazidosilan und Diphenyldiazidosilan [1]

Von Dr. Nils Wiberg, cand. chem. F. Raschig und cand. chem. R. Sustmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Zur Darstellung von Triphenylazidosilan, Ph_3SiN_3 (I) [1, 2] und Diphenyldiazidosilan, $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ (II), wurde überschüssiges NaN_3 in Pyridin bei Zimmertemperatur mit Triphenylchloresilan bzw. Diphenyldichloresilan umgesetzt [3]. Nach dreitägiger Reaktionsdauer war der Umsatz – titrimetrisch gemessen am Salzlückstand (NaCl , NaN_3) – nahezu quantitativ. II, $K_p = 85$ bis $90^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, $n_D^{20} = 1,5887$, ist eine glasklare Flüssigkeit und wie I [1] thermisch äußerst beständig [4]. Zweistündiges Erhitzen auf 300°C lieferte keinen Stickstoff. Sonnenlicht – stärker noch UV-Licht – verändern II.

I und II reagieren in Äther bei 100°C mit Triphenylphosphin im Molverhältnis 1:1 unter Stickstoffentwicklung zu N-Silylphosphinimininen (III und IV).



In beiden Fällen entsteht maximal nur 50 % der zu erwartenden Stickstoffmenge. Es müssen demnach in Nebenreaktionen weitere stickstoffhaltige Verbindungen entstehen (z. B. konnte Triphenylphosphiniminoniumazid $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH}_2]^+ \text{N}_3^-$ isoliert werden). Bei Zimmertemperatur verläuft die Reaktion von PPh_3 mit I ohne Stickstoffentwicklung. Als Hauptprodukt wurde hierbei eine mit III isomere Verbindung Ph_3SiNP (V) gefunden (die Bande der $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung fehlt im