

## MAX SCHMIDT und MARKUS WIEBER

**Vulkanisierung von Siliconen**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 24. Dezember 1960)

*Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet*

1.3-Bis-chlormethyl-tetramethyldisiloxan (I) wird in alkoholischer Lösung von Kaliumhydrogensulfid nucleophil an den C—Cl-Bindungen angegriffen, wobei 2.2.6.6-Tetramethyl-1-oxa-4-sulfa-2.6-disila-cyclohexan (II) entsteht. II bildet mit Methyljodid und mit dem Ausgangsmaterial I Sulfoniumsalze, von Mono-perphthalsäure wird es zum Sulfon oxydiert. Durch konz. Schwefelsäure wird es in höher polymere Produkte umgewandelt. I läßt sich auch mit Alkalipolysulfiden über Schwefelketten kondensieren. — Natriumselenid reagiert, entsprechend Kaliumhydrogensulfid, unter Bildung der zu II analogen 4-Selenaverbindung. — Höherpolymere, am Kohlenstoff chlorierte Siloxane können mit Kaliumhydrogensulfid in vulkanisierte Silicone übergeführt werden, deren physikalische Eigenschaften von der Anzahl der eingebauten Schwefelbrücken abhängig sind.

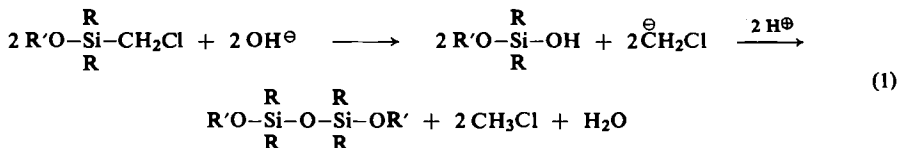
Silicone und Thiokole stellen zwei Klassen von Kunststoffen mit sehr verschiedenen Eigenschaften und demzufolge auch sehr verschiedenen Anwendungsgebieten und Anwendungsbreiten dar. Durch die Umsetzung von chlorierten Siloxanen mit Sulfiden und Polysulfiden wollten wir die Grundlage zu einer neuen Stoffklasse legen, in der die Eigenschaften der Silicone mit denen der Thiokole kombiniert sind. Dieser Versuch erschien besonders aussichtsreich, nachdem erst in jüngster Zeit das Verhalten von Methylenechlorid gegenüber Sulfiden und Polysulfiden bzw. Seleniden und Polyseleiden genau untersucht und zu einem brauchbaren Verfahren zur Darstellung thiokolartiger Verbindungen ausgearbeitet werden konnte<sup>1)</sup>.

Am Kohlenstoff chlorierte Siloxane der Gruppierung

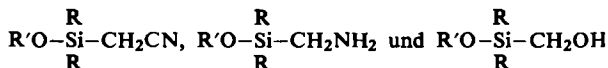


bieten nucleophilen Agentien wie  $\text{OH}^\ominus$ ,  $\text{CN}^\ominus$ ,  $\text{NH}_2^\ominus$ ,  $\text{SH}^\ominus$  usw. prinzipiell zwei Angriffspunkte: das Siliciumatom und das chlorierte Kohlenstoffatom. Erfolgt der Angriff am Silicium, wie das etwa mit Hydroxyionen der Fall ist, so wird sekundär sofort die in diesem Fall sehr geschwächte Silicium—Kohlenstoff-Bindung gespalten unter Bildung von Methylchlorid und dem entsprechenden Silanol bzw. dem höheren Siloxan nach

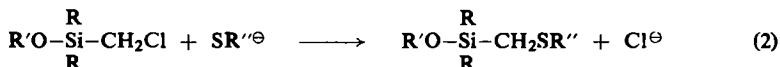
<sup>1)</sup> M. SCHMIDT, K. BLAETTNER und H. RUF, noch unveröffentlicht.



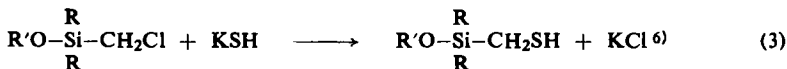
Ähnliches gilt für Reaktionen halogenierter Siloxane mit Amid- und Cyanid-Verbindungen des Typs



nur auf Umwegen, nicht aber direkt aus dem halogenierten Siloxan und  $\text{CN}^\ominus$ ,  $\text{NH}_2^\ominus$  bzw.  $\text{OH}^\ominus$  präparativ gewonnen werden können<sup>2-4)</sup>. Ein nucleophiler Angriff am Kohlenstoff erfolgt dagegen mit Sulfiden, Mercaptiden und Rhodaniden<sup>5-10)</sup>, wobei die Silicium-Kohlenstoff-Bindung erhalten bleibt:



Zu solchen Umsetzungen wurden bis jetzt immer nur entweder monofunktionelle Siloxane (Gl. 3) oder monofunktionelle nucleophile Partner (Gl. 4) herangezogen:



Wir haben zunächst die bifunktionellen nucleophilen Agentien Kaliumhydrogensulfid KHS und Natriumsulfid  $\text{Na}_2\text{S}$  mit dem ebenfalls bifunktionellen 1.3-Bis-chlormethyl-tetramethyldisiloxan (I) umgesetzt. Dabei bestehen, wenn der Angriff nicht am Silicium, sondern am chlorierten Kohlenstoffatom erfolgt, zwei Reaktionsmöglichkeiten: entweder kondensiert das primär gebildete Thiol unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Abspaltung intermolekular unter Bildung von längeren Ketten bzw. großen Ringen in Analogie zur Umsetzung symmetrisch dihalogenerter Kohlenwasserstoffe mit Sulfiden, wodurch thiokolartige Verbindungen entstehen<sup>1)</sup>, oder es wird durch intramolekulare Kondensation ein Sechsring geschlossen. Nach unseren Untersuchungen ist

2) M. PROBER, J. Amer. chem. Soc. 77, 3224 [1955].

3) L. L. SPEIER, I. E. NOLL und B. F. DAUBERT, J. Amer. chem. Soc. 73, 3867 [1951].

4) I. L. SPEIER, B. F. DAUBERT und MCGREGOR, J. Amer. chem. Soc. 71, 1474 [1949].

5) G. D. COOPER, J. Amer. chem. Soc. 76, 2499 [1954].

6) G. D. COOPER, J. Amer. chem. Soc. 76, 2500 [1954].

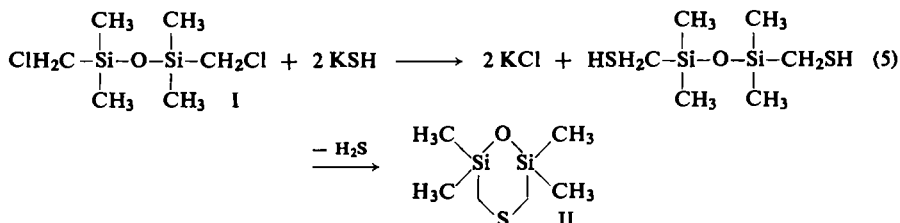
7) G. D. COOPER, J. Amer. chem. Soc. 76, 3713 [1954].

8) A. O. MINKLEI, Q. W. DECKER, H. W. POST, Fortschrittsber. Farbenfabriken Bayer 6, 1250 [1957].

9) A. O. MINKLEI, Q. W. DECKER und H. W. POST, Fortschrittsber. Farbenfabriken Bayer 40, 4429 [1957].

10) V. F. MIRNOV und N. A. POGONKINA, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 707 [1956]; zit. nach C. A. 51, 1819a [1957].

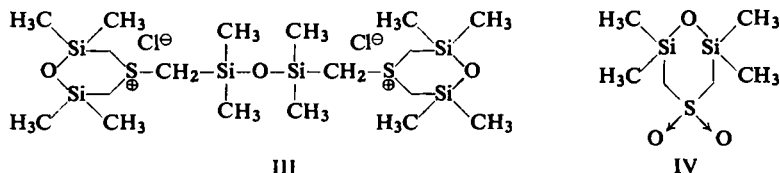
im wesentlichen das letztere der Fall. Setzt man Kaliumhydrogensulfid in alkoholischer Lösung mit stöchiometrischen Mengen an I um, so scheidet sich bereits bei Raumtemperatur Kaliumchlorid ab. In siedendem Äthanol kann die Reaktion nach folgendem Schema zu Ende geführt werden:



(Ob primär wirklich beide  $\text{>C}-\text{Cl}$ -Bindungen in die  $\text{>C}-\text{SH}$ -Gruppierung übergeführt werden, oder ob bereits  $\text{>C}-\text{Cl}$  mit  $\text{HS}-\text{C}$  kondensiert, kann aus den Versuchen nicht entschieden werden; es ist auf den Gesamtverlauf der Reaktion ohne Einfluß.) Der entstehende, neuartige Heterocyclus II läßt sich aus seiner alkoholischen Lösung mit Wasser als farbloses Öl ausfällen, das bei  $186^\circ/720$  Torr unzersetzt destillierbar ist und bei  $12^\circ$  zu Nadeln erstarrt.

Verwendet man anstelle von Kaliumhydrogensulfid Natriumsulfid, so fällt die Ausbeute an II wesentlich ab, weil in dem stark alkalischen Milieu das chlorierte Siloxan bevorzugt nucleophil am Silicium angegriffen wird. Dabei entstehen hauptsächlich polymere Siloxane neben geringen Mengen schwefelhaltiger Silicone.

Mit Methyljodid bildet II bei Raumtemperatur quantitativ das *S*-Methyl-sulfoniumjodid. Versetzt man reines II mit dem Ausgangsmaterial I oder läßt man, wenn die Reaktion zur Darstellung von II nicht vollständig abgelaufen ist, das Reaktionsprodukt nach der Destillation längere Zeit (ca. 50–100 Tage) stehen, dann scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab, I und II im Verhältnis 1 : 2 enthaltend. Die Bildung dieses interessanten Sulfoniumsalzes (III) zeigt deutlich die ausgeprägte Tendenz von II zu solchen Salzbildungen:



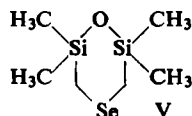
Durch Monoperphthalsäure wird II in äther. Lösung bei Raumtemperatur zum Sulfon IV oxydiert.

Das Verfahren der „katalytischen Äquilibrierung“ mit Schwefelsäure, das in der Siliconchemie häufig angewandt wird und auf der intermediären Bildung von Schwefelsäureestern der entsprechenden Silanole beruht<sup>11)</sup>, führt auch bei II zur Veränderung der Molekülgröße. Rührt man II mit konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur 2 Tage lang und wäscht anschließend die Säure mit Wasser aus, so können nur noch etwa

<sup>11)</sup> M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 93, 878 [1960].

30% an II abdestilliert werden. Es bleibt ein farbloses, nicht destillierbares Öl zurück, das die gleiche analytische Zusammensetzung aufweist wie II. Nach kryoskopischen Mol.-Gewichtsbestimmungen handelt es sich dabei um einen Ring mit durchschnittlich 30 Gliedern, also um ein Polymeres von II.

Die zu II homologe Selenverbindung kann im Gegensatz zur Schwefelverbindung in guten Ausbeuten aus dem neutralen Natriumselenid hergestellt werden, das nicht so stark alkalisch reagiert wie  $\text{Na}_2\text{S}$ . Das aus Natrium und Selen in flüssigem Ammoniak hergestellte Selenid wird in alkoholischer Lösung unter Stickstoffatmosphäre mit der stöchiometrischen Menge an I 3 Stdn. gekocht.

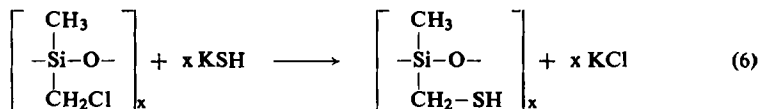


Das hierbei gebildete 2.2.6.6-Tetramethyl-1-oxa-4-selena-2,6-disila-cyclohexan (V), ein gelbstichiges Öl von unangenehmem Geruch, ist unzersetzt destillierbar und erstarrt bei  $23^\circ$  zu praktisch farblosen, großen Kristallen.

V läßt sich mit Methyljodid wie II quantitativ in das gelbliche, wasserlösliche Se-Methyl-selenoniumjodid überführen.

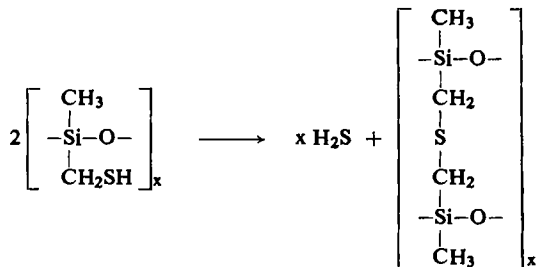
Im folgenden haben wir versucht, die gewonnenen Erkenntnisse auf höherpolymere chlorierte Siloxane zu übertragen.

Hydrolysiert man Methyl-chlormethyl-dichlorsilan durch Eingießen in überschüssiges kaltes Wasser, so entstehen dabei niedrigmolekulare ketten- bzw. ringförmige Siloxanpolymere als farblose Öle, die in organischen Lösungsmitteln noch gut löslich sind. Setzt man solche chlorierten Polysiloxane in alkoholischer Lösung mit stöchiometrischen Mengen Kaliumhydrogensulfid um, so fällt bereits bei Raumtemperatur die entsprechende Menge Kaliumchlorid aus. Es bilden sich dabei SH-haltige Siloxane nach



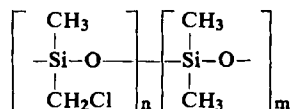
Diese SH-haltigen Polymeren bleiben nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum als Rückstand zurück.

Erhitzt man dagegen die alkoholische Lösung, so tritt unter Schwefelwasserstoffabspaltung nach



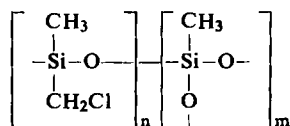
eine Vulkanisierung, d. h. eine Verknüpfung der Siloxanketten bzw. -ringe über C-S-C-Brücken ein. Das vulkanisierte Produkt fällt in diesem Fall als gummiartige Substanz aus dem Lösungsmittel aus und kann durch Kochen mit Wasser vom mitausgefallenen Kaliumchlorid befreit werden.

Hydrolysiert man nicht reines, am Kohlenstoff monochloriertes Dimethyldichlorsilan, sondern Gemische von chloriertem und nicht chloriertem Dimethyldichlorsilan, so entstehen dabei naturgemäß Dimethylsiloxanpolymere der Zusammensetzung:



Sie lassen sich in siedendem Alkohol wieder mit Kaliumhydrogensulfid vulkanisieren, wobei dann teilweise über Schwefel vernetzte Silicone entstehen. Die Reaktionsprodukte sind unlöslich sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln. Ihre physikalischen Eigenschaften werden naturgemäß von der Anzahl der Verzweigungen beeinflusst. Man erhält so ölige Produkte, bei denen etwa jede 12. Ketten-einheit, oder gummiartige, leicht quellbare Substanzen, bei denen jedes 10. Ketten-glied verzweigt ist. Die Stoffe werden zunehmend fester, wenn mehr Verzweigungen eingebaut werden, wie dies gezielt und gesteuert durch Wahl der Ausgangsmaterialien möglich ist.

Verwendet man als Ausgangsmaterial nicht nur Dimethyldichlorsilan und chloriertes Dimethyldichlorsilan, sondern auch noch Methyltrichlorsilan, dann erhält man nach der Hydrolyse chlorierte Siloxane, die neben den reaktionsfähigen C—Cl-Bindungen bereits —Si—O—Si-Triverzweigungen enthalten:



Die Vulkanisierung dieser Produkte liefert erwartungsgemäß Siloxanketten bzw. Ringe, die sowohl über —Si—O—Si— als auch über —C—S—C—Brücken miteinander verknüpft sind, wobei die Anzahl der Verzweigungen und deren Art durch die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien festgelegt werden kann. Bei einem Gehalt von etwa 20% Si—O—Si-Triverzweigungen und 80% C—S—C-Brücken werden harzartige Produkte gebildet.

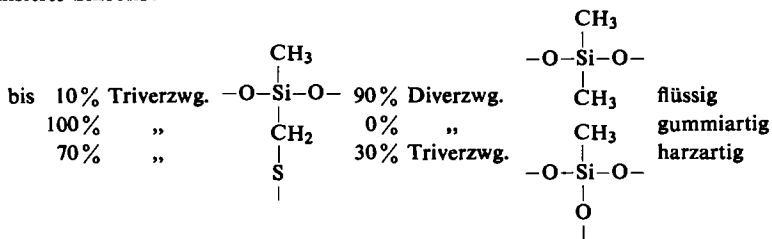
Die Vulkanisierung von Siliconen wirkt sich auf die Eigenschaften der erhaltenen Substanzen wie eine „Innere Weichmachung“ aus, wie sie in der Siliconchemie manchmal durch Einbau von Phenylgruppen angestrebt wird<sup>12)</sup>. Dies geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Gewöhnliche Silicone:

bis 30%	Triverzgw.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{O} \\   \end{array}$	70%	Diverzgw.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	flüssig
50%	„		50%	„		gummiartig
90%	„		10%	„		harzartig
100%	„		0%	„		gelartig

<sup>12)</sup> W. NOLL, Chemie u. Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960, 1. Auflage.

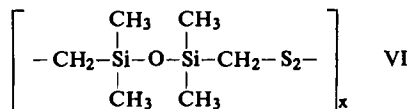
Vulkanisierte Silicone:



Alle über C—S—C-Brücken verknüpften Silicone, die wir bisher untersucht haben, zersetzen sich erst oberhalb von 300°.

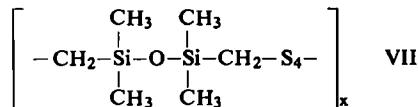
Die oben erwähnte, in zwei Stufen verlaufende Vulkanisierung von chlorierten Siloxanen, bei der zunächst bei Raumtemperatur die Thiole gebildet und diese dann in 2. Stufe kondensiert werden, läßt sich für praktische Anwendungszwecke insofern variieren, als man das noch lösliche Thiol vom Lösungsmittel befreit und für sich selbst oder in einem anderen Lösungsmittel dann erst thermisch polymerisiert. Es lassen sich dann z. B. Imprägnierungen erzeugen durch Eintauchen des zu imprägnierenden Materials in eine Thiollösung oder in das Thiol selbst mit nachfolgender thermischer Behandlung.

Siloxane lassen sich nicht nur über einfache Schwefelbrücken, sondern auch über mehrgliedrige Schwefelketten miteinander verbinden. Wir haben I zu diesem Zweck in Methanol mit den Polysulfiden Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub> und Na<sub>2</sub>S<sub>6</sub> umgesetzt. Mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> erhält man dabei ein hellgelbes Öl der Zusammensetzung

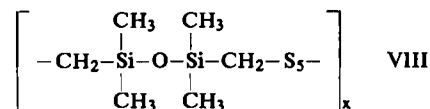


Es ist sehr gut löslich in Äther und Benzol, aber kaum löslich in Alkohol. Kryposcopische Mol.-Gewichtsbestimmungen ergaben für x einen Wert von ca. 5.

Aus Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub> erhält man analog ein gelbes, klares, hochviskoses Öl der Bruttozusammensetzung



Die Mol.-Gewichtsbestimmung der in Wasser unlöslichen, in Alkohol schwer löslichen und in Benzol, Äther und Tetrahydrofuran sehr gut löslichen Verbindung ergab für x wieder einen Wert von ca. 5.



Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub> und Na<sub>2</sub>S<sub>6</sub> reagieren ebenfalls mit I, wobei allerdings elementarer Schwefel abgeschieden wird. Die isolierten hochviskosen Reaktionsprodukte enthalten jeweils

ein Schwefelatom weniger als dem Ausgangsmaterial entsprechen würde. Aus  $\text{Na}_2\text{S}_5$  entsteht dasselbe Produkt (VII) wie aus  $\text{Na}_2\text{S}_4$ , während man aus  $\text{Na}_2\text{S}_6$  VIII erhält.

Löslichkeit und Molekülgröße entsprechen dem vorher beschriebenen Produkt.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. EGON WIEBER, sind wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit ebenso zu herzlichem Dank verpflichtet wie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT. Den Firmen DOW CORNING, Midland, WACKER-CHEMIE GMBH, München, und TH. GOLDSCHMIDT AG, Essen, danken wir bestens für die kostenlose Überlassung von Ausgangsmaterialien. Herrn Dr. H. P. FRITZ danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Darstellung von 2.2.6.6-Tetramethyl-1-oxa-4-sulfa-2.6-disila-cyclohexan (II)*: Einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von 20 g Kalilauge in 100 ccm Äthanol läßt man in einem 250-ccm-Dreihalskolben unter Rühren 22 ccm 1.3-Bis-chlormethyl-tetramethyldisiloxan (I) zutropfen. (Diese chlorierten Siloxane können nach einer Vorschrift von R. H. KRIEBLE und I. R. ELLIOT<sup>13</sup>) dargestellt werden.) Man läßt nun unter Rückfluß solange kochen, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht (prüfen durch Durchleiten von Stickstoff). Nach beendeter Reaktion (ca. 4 Stdn.) gibt man ca. 250 ccm Wasser zu und schüttelt 4mal mit 50 ccm Äther aus. Die äther. Schicht, im Scheidetrichter abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet, hinterläßt ein Öl, das i. Wasserstrahlvak. bei 70° destilliert und rektifiziert wird. Ausb. ca. 60% d. Th. an destillierbarer Substanz. Sdp.<sub>720</sub> 186°, Schmp. 10–12°,  $n_D^{20}$  1.4722,  $d_4^{20}$  0.985.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{OSSi}_2$  (192.4) Ber. C 37.5 H 8.38 S 16.7 Si 29.8  
 Gef. C 37.46 H 8.36 S\*) 17.3 Si\*) 31.5  
 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 180

\* Nach Wurzschmitt-Aufschluß

Die an der Luft beständige Verbindung löst sich sehr gut in organischen Lösungsmitteln. In Wasser ist sie unlöslich und wird davon auch nicht angegriffen.

Ein geringer Destillationsrückstand (10–20%) hat die gleiche analytische Zusammensetzung, aber ein Mol.-Gew. von ca. 1000. Es handelt sich hierbei also um Produkte ähnlich denen, die bei der Äquilibration entstehen.

#### 2. Reaktionen von II

a) *S-Methyl-sulfoniumjodid von I*: Bei Raumtemperatur versetzt man 4 g II mit 3 g  $\text{CH}_3\text{J}$  (Mol.-Verh. 1:1) und läßt den nach  $\frac{1}{2}$  Stde. erstarrenden Kristallbrei noch 5 Stdn. stehen. Nach dem Aufschlüssen in Äther wird abgesaugt, mit Äther gut durchgewaschen und i. Vak. getrocknet, Schmp. 153–155°. Das Jodid kann aus Äthanol nicht umkristallisiert werden, es läßt sich in der wäbr. Lösung des Produkts titrieren.

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{OSSi}_2\text{J}$  (334.2) Ber. C 25.2 H 5.7 J 38.0 Gef. C 25.5 H 5.9 J 37.5

b) Das *Bis-sulfoniumchlorid III* entsteht dagegen viel langsamer: Erst nach 2–3 Monaten ist die äquimolare Mischung von I und II vollständig erstarrt. Das Chlorid kann in der wäbr. Lösung des Produkts titriert werden.

$\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{S}_2\text{Si}_6$  2Cl (615.6) Ber. C 35.1 H 7.81 Cl 11.5 Gef. C 33.0 H 7.83 Cl 11.4

c) *Bildung des Sulfons IV*: 1.92 g II läßt man der Lösung von 3.72 g *Monoperphthalsäure*<sup>14</sup>) in 52 ccm Äther (Mol.-Verh. 1:2) bei –20° unter Rühren zutropfen und läßt das

<sup>13</sup>) J. Amer. chem. Soc. 67, 1810 [1945].

<sup>14</sup>) H. BÖHME, Org. Syntheses 20, 70 [1940].

Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur kommen, wobei sich alsbald Phthalsäure abscheidet. Nach 2 Stdn. wird von letzterer abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Die 2.2 g Rohprodukt werden mehrmals aus Petroläther (40–70°) umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (85% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 115–116°.

$C_6H_{16}O_3SSi_2$  (224.3) Ber. C 32.1 H 7.14 S 14.3 Si 25.0  
Gef. C 32.4 H 7.24 S 13.4 Si 25.8

d) *Äquilibration von II*: Ca. 10 ccm II werden mit 1 ccm konz. Schwefelsäure 2 Tage gerührt, in Wasser geschüttelt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wird getrocknet und der Äther abgezogen. Das zurückbleibende Öl enthält 1–2 g bei 42–45°/12 Torr siedende Substanz (II). Der viskose Rückstand ist bis 210°/12 Torr nicht destillierbar.

Ber. S 16.7 Si 29.2

Gef. S 14.9 Si 30.5 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 930 (= 4.9 Ringeinheiten II)

3. *Darstellung von 2.2.6.6-Tetramethyl-1-oxa-4-selena-2.6-disila-cyclohexan (V)*: In einer Falle werden unter Stickstoff der Lösung von 2.3 g Natrium in 100 ccm flüssigem Ammoniak 4.0 g Selen portionsweise unter Rühren zugesetzt und das Ammoniak i. Vak. restlos abgezogen. Zum verbleibenden *Natriumselenid* gibt man ca. 100 ccm Äthanol und läßt dann unter Rühren im schwachen Stickstoffstrom 9.5 ccm I in 80 ccm Äthanol zutropfen. Unter Erwärmung setzt die Reaktion ein. Man rührt ca. 2 Stdn. und kocht dann noch 3 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Selen und Natriumchlorid wird die Lösung mit Wasser versetzt und mit Äther 4 mal ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abziehen des Äthers hinterbleibt ein leicht gelbliches Öl in ca. 40-proz. Ausbeute, das durch Destillation gereinigt wird. Sdp.<sub>720</sub> 193°, Schmp. 21–23°,  $n_D^{20}$  1.490.

$C_6H_{16}OSeSi_2$  (239.2) Ber. C 30.15 H 6.7 Se 33.6 Si 23.1  
Gef. C 30.56 H 6.65 Se\*) 31.9 Si\*) 24.3  
Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 230

\*) Nach Wurzschnitt-Aufschluß

V ist unlöslich in Wasser, aber sehr gut löslich in organischen Lösungsmitteln und flüchtig mit Alkoholdampf.

#### 4. Reaktionen von V

a) *Se-Methyl-selenoniumjodid*: Zu 1.2 g der Verbindung V (0.5 mMol) gibt man ca. 5 ccm *Methyljodid*. Nach kurzer Zeit verfestigt sich das Reaktionsgemisch zu einem Kristallbrei. Diesen läßt man über Nacht stehen und wäscht ihn dann gründlich durch Aufschlänmen in Äther aus. Ausb. 1.8 g (95%). Der Jodgehalt des wasserlöslichen Produkts kann mit  $n/10$  AgNO<sub>3</sub> titriert werden. Schmp. 125° (Zers.).

$C_7H_{19}OSeSi_2J$  (381.1) Ber. C 22.06 H 4.98 J 33.4 Se 20.7 Si 14.7  
Gef. C 21.76 H 4.86 J 34.0 Se 21.3 Si 13.4


5. *Infrarotspektren*: Die IR-Spektren von II und V wurden mit einem Perkin-Elmer Spektrometer, Modell 21, in flüssiger Phase mit der Dicke 0.03 mm zwischen NaCl-Fenstern im Kochsalzbereich von 2 bis 15  $\mu$  gemessen. Die beiden Verbindungen zeigten dabei folgende Hauptbanden: (Die Daten sind angegeben in Wellenzahlen, Intensitätsangaben: s = sehr, st = stark, schw = schwach, m = mittel, Sch = Schulter)

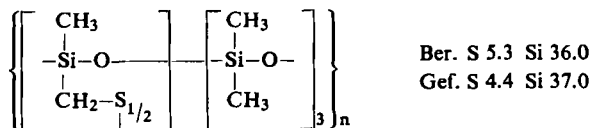
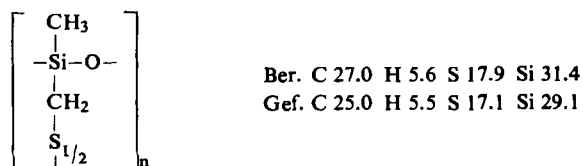
*Verbindung II*: 2950 st, 2900 m, 1650 schw, 1450 Sch, 1380 m, 1260 s st, 1160 st, 1130 schw, 1020 s st, 890 s st, 850 s st, 815 s st, 750 m, 715 m, 690 Sch, 675 m.

*Verbindung V*: 2950 st, 2900 m, 1440 schw, 1400 schw, 1370 m, 1255 s st, 1105 st, 1080 st, 1025 s st, 880 s st, 850 s st, 805 s st, 745 m, 712 st, 685 schw.



6. *Vulkanisierung von chlorierten Siloxanölen*: Das für die Kohydrolyse notwendige Methyl-chlormethyl-dichlorsilan,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_2$ , wird durch Chlorieren von Dimethyldichlorsilan mit elementarem Chlor unter Lichtkatalyse nach R. H. KRIEBLE und I. R. ELLIOT<sup>13)</sup> dargestellt. Die „C-chlorierten“ Siloxanöle erhält man durch Eingießen einer Mischung von Methyl-chlormethyl-dichlorsilan mit Dimethyldichlorsilan bzw. Methyltrichlorsilan in überschüss. Wasser unter Rühren. Die Siliconemulsion wird mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherauszug mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und der Äther abgedampft. Für die eigentliche Reaktion wird eine der Chloridmenge im einzusetzenden Siloxan entsprechende Menge KOH in ca. 50 ccm Äthanol gelöst und mit trockenem  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt. Dann läßt man der Lösung in einem 100-ccm-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler eine Lösung des entsprechenden Siloxans in 20 ccm Äthanol unter Rühren langsam zutropfen, wobei sich KCl ausscheidet.

a) Um die Reaktion zu vervollständigen, wird noch 4–5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei scheidet sich dann bei den höher chlorierten Siloxanen (ab 25%  $(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)\text{Si}$  ) das hochpolymere Produkt in gequollenem Zustand bereits ab. Es wird durch Kochen mit Wasser vom Kaliumchlorid befreit und im Trockenschrank bei 120° bis zur Gewichtskonstanz (ca. 5 Stdn.) getrocknet. Die erhaltenen Produkte werden nach dem Aufschluß nach WURZSCHMITT analysiert, sie sind chloridfrei.



b) Anstatt nach a) die Polymerisation von hochsubstituierten Siloxanketten bzw. -ringen zu Ende zu führen, wird das Reaktionsgemisch 3 Stdn. bei Raumtemperatur belassen und danach 1 Stde. bei maximal 50° gehalten. Es scheiden sich dann keine gequollenen Polymeren aus. Man kann nach Abfiltrieren des KCl Äther und Wasser zugeben. Nach dem Trocknen der Ätherschicht wird der Äther abgedampft und die Polymerisation im Trockenschrank (bei 120°/2 Tage) zu Ende geführt. Es hinterbleiben dann auf dem Glas glasklare, harzige Überzüge. (Es können auch Stoffe mit der Ätherlösung getränkt und dann im Trockenschrank imprägniert werden.)

Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die Polymerisation viel langsamer verläuft als in Lösung (durch Zugabe von äthanol.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung zur in Äthanol gequollenen Substanz konnten noch Schwarzfärbungen beobachtet werden, was wahrscheinlich von noch vorhandenen SH-Gruppen herrühren dürfte).

Auf diese Art wurden nach Hydrolyse polymerisiert: 100%  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_2$ ; 80%  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_2 + 20\%$   $(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$ .

c) Eine dritte Art der Polymerisation ist bei solchen Siloxanen möglich, die wenig  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen besitzen. Man kann Reaktionsgemische mit bis zu ca. 20%  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen mit KSH kochen, ohne daß sich die Polymeren ausscheiden. Man dampft von solchen Lösungen den Alkohol nach dem Abfiltrieren von KCl i. Vak. ab und kann das hinterbleibende Öl durch Erwärmen oder Stehenlassen direkt polymerisieren.

Auf diese Art wurden nach Kohydrolyse polymerisiert:

12.5%  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_2$  + 87.5%  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$

16.6%  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_2$  + 83.4%  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$

7.5%  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_2$  + 92.5%  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  (bleibt ölig!)

Verhältnis d. Atomzahlen $-\text{CH}_2\text{Cl}:\text{Si}$	Eingesetzte Menge chloriertes Siloxanöl	Ausb. an polymerisiert. Produkt	Eigenschaften der Polymerisat.-Produkte und Art der Polymerisation (a, b oder c)
1:1	11 g	7 g, ca. 80%	a) gummiartig
1:2	15 g	9.5 g, ca. 70%	a) gummiartig
1:4	15 g	8 g, ca. 60%	a) gummiartig
1:6	15 g	9 g, ca. 65%	a) gummiartig
1:6	15 g	12 g, ca. 80%	b) gummiartig
1:8	15 g	13 g, ca. 85%	b) polymerisierbares Öl, ätherlös.
1:13	15 g	12 g, ca. 80%	c) Öl
20% Si-O-Si-Trivertweig.:	10 g	8 g, ca. 90%	b) bei 120° auspolymerisiert → Harz
80% $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ Verzweigungen			

### 7. Umsetzung von I mit Natriumpolysulfiden

a) *Darstellung von VI*: 12 g krist. *Natriumsulfid* läßt man im Kristallwasser schmelzen und löst in dieser Schmelze 1.6 g fein pulverisierten Schwefel. Sodann nimmt man in 100 ccm Methanol auf und läßt in der Kälte eine Lösung von 10 ccm I in 20 ccm Methanol unter Rühren zutropfen. Nach 3stdg. Kochen unter Rückfluß ist die Reaktion beendet. Das Gemisch wird nun mit 200 ccm Wasser versetzt und 3–4 mal mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt, die äther. Schicht getrocknet und der Äther abgezogen. Die Destillation des zurückbleibenden gelben Öls ergibt eine geringe Menge Destillat, das bei  $41-43^{\circ}/3$  Torr siedet und laut Analyse, Brechungsindex ( $n_D^{20}$  1.4722) und Sdp. als II identifiziert werden konnte.

Der bei 150° i. Hochvak. nicht destillierbare Rückstand reduziert Jodlösung nicht, ist chloridfrei und hat ein Mol.-Gew. von 1050 (kryoskop. in Benzol). Ber. (für  $x = 5$ ) 1120.

Ber. C 32.1 H 7.15 S 28.4 Si 25.0

Gef. C 30.7 H 7.05 S 28.4 Si 26.9

Der zu geringe C-Wert rührt wahrscheinlich daher, daß sich bei der Verbrennung zum Teil Siliciumcarbid gebildet hat.

b) Die *Darstellung von VII* erfolgt, wie bei VI beschrieben, aus 12 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  + 4.8 g S + 10 ccm I. Nach dem Abziehen des Äthers hinterbleibt ein gelbes, hochviskoses, klares Öl, aus dem i. Hochvak. nichts mehr herausdestilliert werden kann. Es ist chloridfrei und reagiert mit Jodlösung nicht. Sein Mol.-Gew. wurde zu 1450 (kryoskop. in Benzol) bestimmt, Ber. (für  $x = 5$ ) 1440.

Ber. C 25.0 H 5.56 S 44.8 Si 19.4

Gef. C 22.9 H 5.14 S 46.5 Si 17.3

c) Die *Darstellung von VIII* gelingt nicht aus I und  $\text{Na}_2\text{S}_5$ , denn beim Aufnehmen in Äther erhält man unter Schwefelabscheidung VII, wie die Analyse beweist:

Ber. für VIII S 49.6 Si 17.6

Ber. für VII S 44.8 Si 19.3

Gef. S 43.5 Si 19.0

Geht man jedoch von  $\text{Na}_2\text{S}_6$  aus, d. h. 12 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{g S} + 10 \text{ccm I}$ , so gelangt man zu einem hochviskosen gelben, ganz leicht trüben Öl, dessen Analysenwerte folgende sind:

Ber. für VIII C 22.38 H 4.96 S 49.6 Si 17.6

Gef. C 24.06 H 5.46 S 49.0 Si 19.0

Die Substanz verhält sich in ihren Lösungseigenschaften wie VII.

FRITZ SEEL\*), WALTER BIRNKRAUT und ERHARD LANGE

Zur Frage der Isomerie des Distickstofftetroxides:

**Kinetik der Umsetzung von Stickstoffdioxid mit Stickstoffwasserstoffsäure in der Gasphase**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg und dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 30. Dezember 1960)

*Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die Kinetik der Umsetzung von Stickstoffdioxid mit Stickstoffwasserstoffsäuregas im Temperaturbereich von 20 bis 50° wurde spektralphotometrisch untersucht. Die Reaktion verläuft in zweiter Ordnung in bezug auf  $\text{NO}_2$  und erster Ordnung in bezug auf  $\text{N}_3\text{H}$ . Der *negative* Temperaturkoeffizient ihrer Geschwindigkeit deutet auf ein vorgelagertes exothermes Gleichgewicht. Für die Umsetzung von „Normal- $\text{N}_2\text{O}_4$ “ mit Stickstoffwasserstoffsäure läßt sich mit Hilfe der Dissoziationskonstanten des Distickstofftetroxides die Aktivierungsenergie 3.2 kcal/Mol berechnen. Die Stöchiometrie der Umsetzung und der sich ergebende anomale Arrhenius-Faktor weisen jedoch darauf hin, daß Stickstoffdioxid mit Stickstoffwasserstoffsäure nicht über das im  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gleichgewicht vorhandene symmetrische Distickstofftetroxid, sondern über die isomere Molekelform  $\text{ONONO}_2$  (Nitrosylnitrat) reagiert. Thermodynamische Daten hinsichtlich des Gleichgewichtes zwischen den beiden Isomeren lassen sich abschätzen.

Der Ablauf vieler Reaktionen des *Stickstoffdioxides* steht mit der Vorstellung in Einklang, daß die Umsetzungen über das Dimere  $(\text{NO}_2)_2$  verlaufen. Dies erscheint nicht sehr überraschend, da ja Stickstoffdioxid bei mittleren Temperaturen ein Gleichge-

\*) Jetzige Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes Saarbrücken.