

## Synthese siliziumorganischer Verbindungen durch elektrische Glimmentladungen

Von D. N. ANDREJEW

Mit 2 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Durch Einwirkung von Glimmentladungen genügend hoher Frequenz werden auf Grund homolytischer Spaltungen und Radikalkombinationen aus Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Siliziumtetrachlorid z. B. Hexachlordisilan Methylchlorsilylmethane und -äthane dargestellt. Aus Hexamethyldisiloxan werden hauptsächlich aliphatische Verbindungen mit Si—O—Si- und Si—C-Bindungen gebildet. Aus Organosilanen entstanden aliphatische Si-Kohlenwasserstoffe, mit abwechselnd Si- und C-Atomen in der Hauptkette.  $\text{SiCl}_4$  und Benzol bzw. Cyclohexan konnten zu Phenyltrichlorsilan und Cyclohexyltrichlorsilan umgesetzt werden.

---

Die Verwendung elektrischer Energie in Form von Entladungen bei Durchführung chemischer Reaktionen besitzt großes wissenschaftliches Interesse und vermag in einer Reihe von Fällen auch wirtschaftliche Vorteile zu bieten<sup>1)</sup>.

Zu Beginn unserer Untersuchungen im Jahre 1951 war über die Synthese siliziumorganischer Verbindungen durch elektrische Entladungen fast nichts bekannt. 1952 wurde ein Patent von RUMMEL<sup>2)</sup> veröffentlicht, in dem kurz über solche Synthesen berichtet wurde, wobei von Tri- und Tetrachlorsilanen sowie Olefinen ausgegangen wurde.

Bereits nach unseren ersten Untersuchungen erschien eine Reihe von Arbeiten und Patenten über die Verwendung elektrischer Entladungen zur

---

<sup>1)</sup> D. N. ANDREJEW, Abschnitt in der Sammlung „Methoden und Prozesse der chemischen Technologie“ I, 132/160, Verlag der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau 1955.

<sup>2)</sup> T. RUMMEL, DBP 845267, C 1952, 7581.

Synthese siliziumorganischer Verbindungen<sup>3-5</sup>) wie auch zur Modifizierung von Eigenschaften einiger siliziumorganischer Polymerer<sup>6)7</sup>).

Im nachstehenden Bericht werden kurz die wesentlichsten Ergebnisse dargelegt, die von uns bei der Einwirkung von Glimmentladungen auf einige siliziumorganische Verbindungen sowie auf binäre Gemische von Tetrachlorsilan und verschiedenen Kohlenwasserstoffen erhalten wurden. Auch werden unsere Feststellungen zum Mechanismus der sich dabei abspielenden Vorgänge mitgeteilt.

Bei der Anordnung unserer Versuche gingen wir von folgender Arbeitshypothese aus. Wenn covalenzmäßig gesättigte siliziumorganische Verbindungen der Wirkung elektrischer Entladungen unterworfen werden, so muß deren chemischer Umsetzung zunächst eine Spaltung irgendeiner der in der Molekel enthaltenen Bindungen vorausgehen. Sind in der Molekel verschiedenartige Bindungen vorhanden, so ist diese Spaltung und die Bildung von freien Radikalen und Atomen in erster Linie an der energetisch schwächsten Bindung zu erwarten. Bei Wiedervereinigung müssen dann Kondensationsprodukte mit der einfachsten Zusammensetzung gebildet werden.

Um die Wahrscheinlichkeit dieser Vorstellungen zu beweisen, wurden für die Untersuchungen drei verschiedene, unterschiedliche Bindungen enthaltende Klassen siliziumorganischer Verbindungen als Ausgangsstoffe herangezogen:

Methylchlorsilane (Si—C, C—H und Si—Cl),

Hexamethyldisiloxan (Si—C, C—H und Si—O),

Tetraalkylsilane (Si—C, C—H und C—C).

Die meisten unterscheiden sich durch ihre Bindungsenergien erheblich<sup>10</sup>) (in kcal/mol):

Si—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> = 62	Si—O = 108	
Si—CH <sub>3</sub> = 75	C—C = 82	
Si—Cl = 91	C—H = 98	(Mittelwerte)

Aus den verschiedenen Arten elektrischer Entladungen wurde von uns die Glimmentladung ausgewählt. Bei dieser kann die Elektronentemperatur mehrere 10000 °C betragen, während die der neutralen Molekeln gleichzeitig gewöhnlich sehr nahe bei 20 °C bleibt. Ein derart ungleichmäßiges Plasma erlaubt mit Hilfe der Glimmentladung mannigfaltige Reaktionen, wobei im allgemeinen Glasapparaturen benutzt werden können.

<sup>3</sup>) S. J. ROBINSON u. R. F. BARROW, Proc. Phys. Soc. (London), **67 A**, 95 (1954).

<sup>4</sup>) S. J. PFLUGMACHER u. H. DAHMEN, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 184 (1957).

<sup>5</sup>) G. AKERLOF, USP 2899371 v. 22. 8. 1959.

<sup>6</sup>) F. THOMAS u. F. KOBLITZ, USP 2778 793 v. 22. 1. 1957.

<sup>7</sup>) J. GOODMAN, J. Polymer Sci. **144**, 551 (1960).

Wir verwendeten als Glasreaktoren modifizierte Siemens-Ozonisatoren. Der erste<sup>8)</sup> arbeitete nach dem Prinzip des Rückfluß-Kühlers („A“); im zweiten Reaktor<sup>9)</sup> untersuchten wir Stoffe bei einmaligem Durchströmen des Entladungsbereiches von oben nach unten („B“). Bei diesem wurde also ein Verfahren benutzt, wie es gewöhnlich bei Katalysen und Pyrolysen angewandt wird. Die Versuche nach „A“ wurden vorzugsweise bei 50 Hz, die nach „B“ bei 4000 Hz vorgenommen. Als gasförmiges Medium wurde Wasserstoff verwendet.

Die ersten Versuche<sup>8)11)</sup> wurden mit Methyltrichlorsilan,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  nach „A“ durchgeführt. Die Hauptreaktionsprodukte zeigten in bezug auf Zusammensetzung und Aufbau hinreichende Einfachheit. Sie enthielten zwei bis drei Siliziumatome in der Molekel. Geringe Mengen von Azetylen wurden in den Gasen festgestellt.

Tabelle 1

Durch Glimmentladungen auf 808 g Methyltrichlorsilan gewonnene Verbindungen

Zusammensetzung	Struktur	Gew.-% im Kondensat	Bemerkungen
	$\text{CH}=\text{CH}$	—	Es wurden, bezogen auf reagierendes Methyltrichlorsilan, 4 Mol % gebildet.
	HCl	—	—
$\text{Cl}_6\text{Si}_2$	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{SiCl}_3$	4	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3\text{Si}_2$	$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	17	—
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_5\text{Si}_2$	$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	10	—
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_7\text{Si}_3$	Isomeren-Gemisch	13	Bei Einw. von $\text{CH}_3\text{MgBr}$ entstand $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_7\text{Si}_3$	Isomeren-Gemisch	8	Bei Einw. von $\text{CH}_3\text{MgBr}$ entstand $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$
	Hochsiedende Verbindungen	23	

Versuchsbedingungen: „A“, 25 KW, 50 Hz; Dauer 191 h; Umsatz 54%

<sup>8)</sup> D. N. ANDREJEV, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR **7**, 818 (1957).

<sup>9)</sup> D. N. ANDREJEV u. E. W. KUCHARSKAJA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **134**, 4, 817 (1960).

<sup>10)</sup> C. EABORN, Organosilicon Compounds, London 1960.

<sup>11)</sup> D. N. ANDREJEV, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **100**, Nr. 4, 697 (1955).

Unter gleichen Bedingungen bildete<sup>12)</sup> auch Dimethyldichlorsilan,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ , verschiedene Kondensationsprodukte, während  $\text{SiCl}_4$  keinerlei Veränderungen erfuhr<sup>11)</sup>.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen drei Schlußfolgerungen zu:

1. Die Höhe des Entladungsstromes erwies sich als nicht ausreichend, um in  $\text{SiCl}_4$  eine Spaltung der Si—Cl-Bindung hervorzurufen.

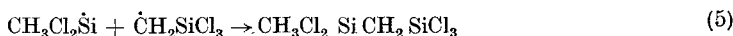
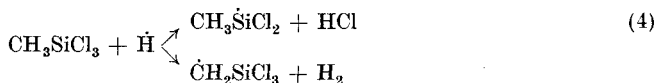
2. Die Bildung von Kondensationsprodukten aus  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  konnte nur nach vorausgegangener Sprengung der Si— $\text{CH}_3$ -Bindung eintreten.

3. Von den in den Methylchlorsilanen enthaltenen drei verschiedenen unterliegen vorzugsweise die energetisch schwächsten Si— $\text{CH}_3$ -Bindungen einem teilweisen Zerfall.

Auch das in den Gasen aufgefundene Azetylen, das durch weitere Umsetzung des entstandenen  $\text{CH}_3$ -Radikals gebildet worden sein kann und das gleichzeitig neben ebenfalls gebildetem  $\text{Cl}_3\text{Si—SiCl}_3$  vorkam, weist eindeutig auf Einleitung des Zerfalls durch Sprengung der Si— $\text{CH}_3$ -Bindung hin:



Außer diesen einfachen wurden in den Kondensationsprodukten auch Verbindungen mit Gruppierungen in der Hauptkette  $\equiv\text{Si—CH}_2\text{—Si}\equiv$  und  $\equiv\text{Si—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Si}\equiv$  festgestellt. Ihre Bildung erklären wir durch Sekundärreaktionen, bei denen aus  $\text{CH}_3$ -Radikalen oder H-Atomen über Sekundär-radikale Zusammenlagerungen stattfanden:



Die unmittelbare Spaltung der C—H-Bindungen in Methylchlorsilanen ist unwahrscheinlich, da die C—H— bekanntlich um ungefähr 7 kcal/mol fester als die Si—Cl-Bindung ist. Was diese in den Methylchlorsilanen angeht, so können sie sich energetisch von denen im  $\text{SiCl}_4$  nicht wesentlich unterscheiden, weshalb ihre Spaltung ebenfalls zurücktritt.

Die Untersuchung des Hexamethyldisiloxans  $(\text{CH}_3)_3\text{Si—O—Si}(\text{CH}_3)_3$  ergab ein Kondensat<sup>9)</sup>, dessen Zusammensetzung aus Tab. 2 hervorgeht.

Bei der Kondensation von Hexamethyldisiloxan werden also hauptsächlich aliphatische Verbindungen gebildet, deren Hauptketten abwechselnd Si—O—Si- und Si—C-Bindungen enthalten. Aus dem Vergleich einiger IR-

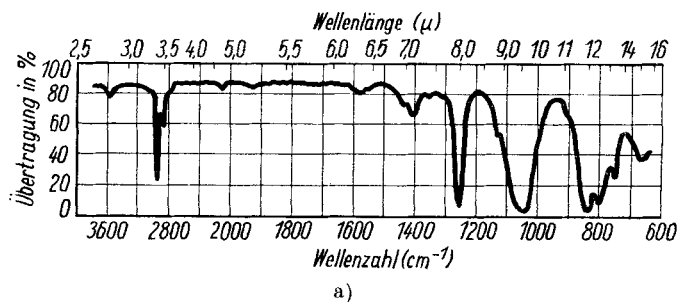
<sup>12)</sup> D. N. ANDREJEW, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, 2, 237 (1960).

Tabelle 2  
Durch Glimmentladungen aus 570 g Hexamethyldisiloxan entstandene Verbindungen

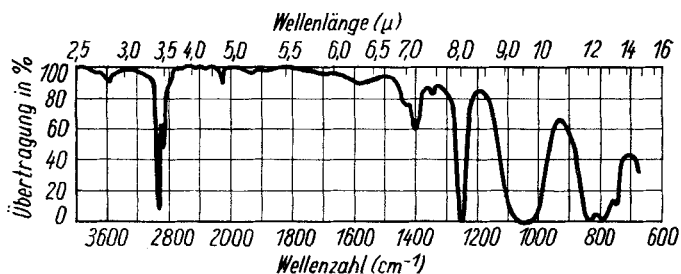
Zusammensetzung	Struktur	Gew.-% im Kondensat
$C_8H_{24}O_2Si_3$	$(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_3$	4,5
$C_{11}H_{32}O_2Si_4$	$[(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_2]_2CH_2$	8,3
$C_{12}H_{34}O_2Si_4$	$[(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_2-CH_2]_2$	3,8
$C_{16}H_{46}O_3Si_6$	$[(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_2-CH_2-Si(CH_3)_2]_2O$	2,0
$(C_{2,5}H_{7,1}O_{0,5}Si)_x$	Polymere mit einem mittleren Molgewicht von 2500 $CH=CH$	8,0
		Spuren

Versuchsbedingungen: „B“, 5 KW, 4000 Hz; Strömungsgeschw. 8–9 cm<sup>3</sup>/h; Umsatz 50%.

Spektren (Abb. 1) der Substanzen, die es zu kennzeichnen gelang, mit denen der hochsiedenden Kondensationsprodukte erkennt man, daß auch diese einen entsprechenden Aufbau aufweisen. Alle nachgewiesenen Verbindungen



a)



b)

Abb. 1. IR-Spektren von 2,2,4,4,6,6,8,8-Oktamethyl-2,4,6,8-tetrasiloxan-3,7-dioxanonan und der flüssigen durch Einwirkung einer Glimmentladung auf Hexamethyldisiloxan gewonnenen Polymeren

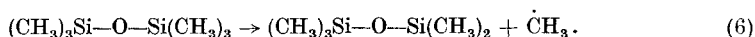
a)  $[(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_2]_2CH_2$

b) Polymere mit  $M = 2500$

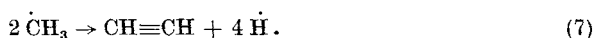
könnten durch teilweise Sprengung der Si—CH<sub>3</sub>- oder C—H-Bindungen und anschließende Rekombination der entstandenen Radikale gebildet worden sein.

Die Ergebnisse gestatten jedoch die Annahme, daß die energetisch schwächeren Si—CH<sub>3</sub>-Bindungen dem Zerfall stärker als die C—H-Bindungen unterliegen, da sich in den Kondensationsprodukten mit zunehmendem Molgewicht das C/Si-Verhältnis allmählich von 6 : 2 auf 5 : 2 vermindert, so daß lediglich Demethylierungsvorgänge vorliegen können.

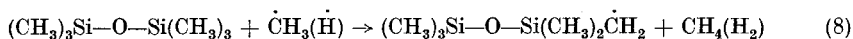
Der erste Schritt der Kondensation des Hexamethyldisiloxans kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:



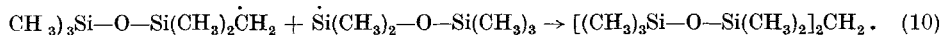
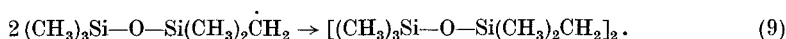
Die entstandenen CH<sub>3</sub>-Radikale setzen sich teilweise in Azetylen um.



Unter Beteiligung von CH<sub>3</sub>-Radikalen und Wasserstoffatomen können folgende Reaktionen stattfinden:



Durch Rekombination von primär und sekundär gebildeten Radikalen entstehen dann einfach zusammengesetzte Kondensationsprodukte:



Gleichzeitig mit unserem Aufsatz<sup>9)</sup> wurden im Jahre 1960 Untersuchungen von DEWHURST und PIERRE<sup>13)</sup> veröffentlicht, die zeigten, daß bei der Bombardierung von Hexamethyldisiloxan mit schnellen Elektronen siliziumorganische Verbindungen entstanden, die nach Zusammensetzung und Aufbau in der Mehrzahl der Fälle den von uns isolierten Substanzen entsprachen. Glimmentladungen und Elektronenbombardement lösen also ähnliche Umsetzungen aus.

Ähnliche Kondensationsprozesse durch Glimmentladungen können sich auch mit Tetraalkylsilanen abspielen. So führten wir<sup>14)</sup> nach „B“ die Kondensation von Trimethyläthylsilan, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, und Dimethyldiäthylsilan, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, durch und gewannen Gemische aliphatischer Siliziumkohlenwasserstoffe, die in der Hauptkette wechselweise Si- und C-Atome enthielten. Die Ergebnisse beim Trimethyläthylsilan sind aus Tab. 3 zu ersehen.

<sup>13)</sup> H. A. DEWHURST u. L. E. PIERRE, J. Phys. chem. **64**, Nr. 8 (1960) 1063.

<sup>14)</sup> D. N. ANDREJEW u. E. W. KUCHARSKAJA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, **134**, Nr. 1, 89 (1960).

Tabelle 3  
Durch Glimmentladungen aus 700 g Trimethyläthylsilan entstandene  
Verbindungen

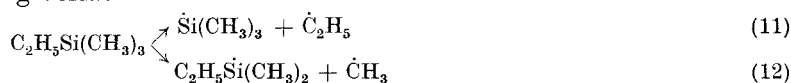
Zusammensetzung	Struktur	Gew.-% im Kondensat
	CH≡CH	Spuren
	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	Spuren
C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> Si	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si	1,0
C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> Si <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3,5
C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> Si <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Si—CH <sub>2</sub> —Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5,3
C <sub>9</sub> H <sub>24</sub> Si <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SiCH(CH <sub>3</sub> )Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9,0
C <sub>9</sub> H <sub>24</sub> Si <sub>2</sub>	Isomeren-Gemisch	8,5
C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> Si <sub>3</sub>	Isomeren-Gemisch	4,5
C <sub>16</sub> H <sub>42</sub> Si <sub>4</sub>	Isomeren-Gemisch	3,5
(C <sub>3,6</sub> H <sub>8,8</sub> Si) <sub>x</sub>	Polymere mit einem mittleren Molgewicht von 1700	12

Versuchsbedingungen: „B“, 6,5 KW, 4000 Hz; Strömungsgeschw. 8–10 cm<sup>3</sup>/h; Umsatz 55%.

Analytisch unterscheiden sich die meisten der isolierten Siliziumkohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung der als Ausgangsstoffe verwendeten Tetraalkylsilane durch geringeren Kohlenstoffgehalt. Dabei ist kennzeichnend, daß sich in jenen mit steigendem Molgewicht das C/Si-Verhältnis laufend vermindert. So fällt es beispielsweise für die durch Kondensation von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> hergestellten Verbindungen von 5 : 1 auf 3,8 : 1 und für die Kondensationsprodukte von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> von 6 : 1 auf 4,5 : 1. In beiden Fällen beträgt die Verminderung des Kohlenstoffgehaltes ungefähr 25%.

Das bedeutet, daß bei deren Bildung die Spaltung der energetisch schwächeren Si—CH<sub>3</sub>- und Si—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Bindungen eine sehr wesentliche, der Zerfall der C—H- und C—C-Bindungen dagegen eine geringere Rolle spielen. Die Festigkeit der C—H- und C—C-Bindungen wurde von uns am n-Heptan experimentell nachgewiesen, das unter den bei der Glimmentladung herrschenden Bedingungen keine Veränderung erfuhr. Das führte zu der Annahme, daß die C—C-Bindungen in den Äthylradikalen der Tetraalkylsilane unter den Bedingungen unserer Versuche keinen merklichen Zerfall erlitten.

Deshalb nehmen wir an, daß Spaltung der Si—C-Bindungen in Tetraalkylsilanen unter dem Einfluß von Glimmentladungen primär nach folgender Gleichung verläuft:



Die abgespaltenen Radikale vermögen entweder der Rekombination zu unterliegen oder können mit den Molekeln der Ausgangsstoffe oder abge-

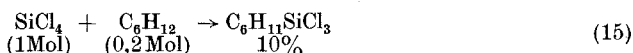
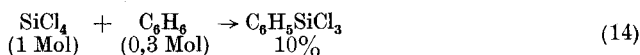
sprengten Wasserstoffatomen sekundär verschiedene Radikale bilden, beispielsweise



Das Auftreten von Verbindungen mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen weist darauf hin, daß die Rekombination der verschiedenen freien Radikale bei diesen Prozessen eine sehr wesentliche Rolle spielen muß.

Bei sämtlichen oben angeführten, von uns isolierten siliziumorganischen Verbindungen wurden neue Si—C-, C—C- und Si—Si-Bindungen geschaffen.

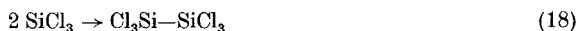
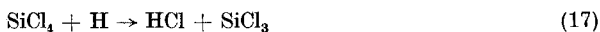
Deren Bildung unter dem Einfluß von Glimmentladungen wurde von uns auch bei der Kondensation von  $\text{SiCl}_4$  mit einigen Kohlenwasserstoffen nachgewiesen. Indem ein Gemisch von  $\text{SiCl}_4$  und Benzol oder Cyclohexan der Einwirkung von Glimmentladungen (25 KW, 50Hz) nach „A“ unterworfen wurde<sup>15)</sup>, konnte die Synthese von Phenyl- und Cyclohexyltrichlorsilan durchgeführt werden:



Außer diesen wurden in beiden Fällen auch höhere Kondensationsprodukte festgestellt. Mit Cyclohexan entstand z. B. in größerem Umfang auch Hexachlordisilan (13%).

Nach „B“ wurde von uns<sup>16)</sup> kürzlich auch Phenyltrichlorsilan mit 20% Ausbeute im Kondensat dadurch hergestellt, daß ein äquimolares Gemisch von  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  den Bereich einer Glimmentladung bei 4000 Hz einmal passierte.

Den Ablauf erklären wir uns durch folgende homolytische Prozesse:



Oben wurde darauf hingewiesen, daß uns die Spaltung (und Kondensation) von  $\text{SiCl}_4$  bei 50 Hz nicht gelang.

<sup>15)</sup> D. N. ANDREJEW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, **100**, Nr. 2, 263 (1955).

<sup>16)</sup> D. N. ANDREJEW u. W. P. LJUTYJ, J. angew. Chem. (Moskau), im Druck.



Bei 4000 Hz konnten einfachere Polychlorpolysilane<sup>17)</sup> dargestellt werden. Nach „A“ wurde, bezogen auf  $\text{SiCl}_4$ , eine Gesamtausbeute an Hexachlordisilan und Oktachlortrisilan von 8% festgestellt. Nach „B“ betrug die Gesamtausbeute an flüssigen und festen Reaktionsprodukten 20%, wobei ungefähr die Hälfte des Kondensates aus  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{SiCl}_3$  bestand.

Diese Reaktionen müssen ebenfalls homolytisch verlaufen:



I reagiert weiter nach (2).

Es darf angenommen werden, daß sich die Ausbeuten durch weitere Untersuchungen bedeutend erhöhen lassen.

Die von uns ausgearbeitete Methode hat den Vorteil, daß die Reaktionen bei Raumtemperatur verlaufen, wo sich die Stoffe flüssig vorfinden. Bei der Spaltung der Bindungen ist der homolytische Zerfall energetisch begünstigt, da er einen wesentlich geringeren Energieaufwand erfordert. Dessen Spaltungspotentiale (D) sind stets niedriger als die kritischen Ionisationspotentiale (E), d. h. letztere schließen in sich die Dissoziations- und die Ionisierungsenergie der umgebenden Radikale ein.

Die Möglichkeiten der Bildung freier siliziumorganischer Radikale bei der Bombardierung durch Elektronen wurden beispielsweise beim Polydimethylsiloxan von ZWETKOW, MOLIN und WOJEWODSKI<sup>18)</sup> nachgewiesen. Die Synthese verschiedener siliziumorganischer Verbindungen bei der Bombardierung durch Elektronen hoher Energie wurde von KANTOR<sup>19)</sup> und HENGLEIN<sup>20)</sup> beschrieben.

Sowohl der Bildung als auch der Rekombination der freien Radikale stehen in bezug auf die Aktivierungsenergie keine Hindernisse im Wege. Beide sind energetisch begünstigt.

Durch die besonderen Bedingungen (Normaldruck, geringer Elektrodenabstand, bei niedriger Temperatur bleibende neutrale Molekeln) bestehen sehr günstige Voraussetzungen für schnelle Rekombination der freien Radi-

<sup>17)</sup> D. N. ANDREJEW u. E. W. KUCHARSKAJA, J. angew. Chem. (Moskau), im Druck.

<sup>18)</sup> JU. D. ZWETKOW, JU. N. MOLIN u. W. W. WOJEWODSKI, Hochmolekulare Verbind. (Moskau) Nr. 12, 1805 (1959).

<sup>19)</sup> S. W. KANTOR, USP 2766220, (1956).

<sup>20)</sup> A. HENGLEIN, Intern. J. Appl. Radiat. and Isotopes 8, Nr. 4, 156 (1960); R. Sh. Chem. 1960, 17 Sh, 52.

kale und Entstehung der endgültigen Verbindungen. Die Richtigkeit unserer Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus geht aus den isolierten, in Tabellen aufgeführten Verbindungen hervor.

Leningrad, Institut für hochmolekulare Verbindungen der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juli 1963.