

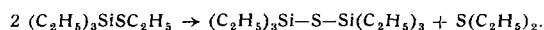
Ester $\text{Si}(\text{SCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ sowie $\text{Si}(\text{SC}_6\text{H}_5)_4$ gewonnen werden. Durch Variation der Mengen an Ausgangsmaterial erhielten wir die bisher wohl nicht beschriebenen Chlor-substituierten Ester $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (Kp 31 °C/0,1 mm), $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ (Kp 76 °C/0,1 mm) und $\text{ClSi}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ (Kp 97 °C/0,1 mm). Sie wurden auch durch Reaktion geeigneter Mengen SiCl_4 mit $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ gewonnen.

Die Chlor-substituierten Ester ergeben mit LiAlH_4 die bisher unbekannten Silan-Derivate $\text{H}_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$ (Kp 15–20 °C), $\text{H}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (Kp 38–40 °C/0,1 mm) sowie den bekannten Ester $\text{HSi}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$.

Schließlich können auf die gleiche Weise aus Äthyl-silicium-chloriden $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$ (Kp 56–58 °C/0,1 mm), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (Kp 81–82 °C/0,1 mm) und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ (Kp 115 °C/0,1 mm) synthetisiert werden.

Alle diese Ester spalten bei thermischer Behandlung R–S–R ab und liefern letztlich SiS_2 , doch konnte eine Reihe von Zwischenprodukten gefaßt werden:

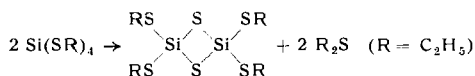
1. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$ reagierte, wenn es in Dampfform im Kreislauf durch ein auf 300 °C erhitztes Rohr geleitet wurde, gemäß



Aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ entstand bei 350 °C analog das bekannte $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix} \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Beide Substanzen zersetzen sich bei höheren Temperaturen zu SiS_2 und $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

2. $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ spaltet $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ erst bei 250 °C ab, wenn das primär entstandene (und auch isolierte) $\text{Cl}_2\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SiCl}_2 \end{smallmatrix}$ größtenteils bereits zu SiS_2 und SiCl_4 weiter reagiert hat. (Diese Zersetzung geht nach Blix und Wirbelauer²) bereits ab 185 °C vor sich.)

3. Bei Unterbrechung der thermischen Zersetzung von $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ – d. h. solange der vorher leicht flüssige Inhalt des Reaktionsgefäßes noch z. T. ölig, z. T. fest ist, kann in geringen Mengen ein Zwischenprodukt isoliert werden:



Diese Substanz (Kp 296 °C/0,1 mm) war das erste Glied der Reihe



Als Vertreter dieser Reihe – deren erstes Glied $\text{Si}(\text{SR})_4$ ist – konnte beim Unterbrechen der thermischen Behandlung in dem Augenblick, in dem der gesamte Inhalt des Reaktionsgefäßes gerade erstarrte, mit Benzol ein Produkt herausgelöst werden, das noch 4 % C enthielt, d. h. etwa 22 SiS_2 -Anteile in der Molekel aufwies. (Zusammensetzung $\text{Si}_{22}\text{S}_{44}(\text{SR})_2$ bzw. $\text{Si}_{22}\text{S}_{42}(\text{SR})_4$ bzw. $\text{Si}_{22}\text{S}_{46}\text{R}_4$). Derartige Substanzen konnten wegen ihrer starken Annäherung an die Zusammensetzung des SiS_2 (obiges Produkt ist z. B. 93proz. in Bezug auf SiS_2) und auf Grund ihrer Benzol-Löslichkeit als lösliche Modellschmelzen für SiS_2 -Reaktionen dienen.

Eingegangen am 6. November 1957 [Z 539]

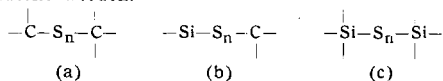
¹) G. Champetier, Y. Etienne u. R. Kullmann, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 234, 1985 [1952]. – ²) M. Blix u. W. Wirbelauer, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 4223 [1903].

Silicium-sulfan- und Silicium-sulfon-Verbindungen

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER
und Dr. W. BURGEMEISTER

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

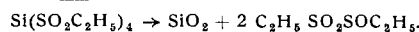
Arbeiten über die thermische Zersetzung von Kieselsäurethioestern, denen vorher elementarer Schwefel zugegeben worden war¹), hatten zum Studium von Verbindungen mit Si–S–Si-Gruppierung (c) geführt. Diese konnten den Alkyl-poly-sulfiden (a) und den polysulfidischen Kieselsäurethioestern (b)²) an die Seite gestellt werden.



Diese Silicium-sulfan-Derivate, die „Bis-trialkyl-silyl-sulfane“ (z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{Si—S—Si}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si—S—Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), konnten aus $(\text{CH}_3)_3\text{Si—S—Si}(\text{CH}_3)_3$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si—S—Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und entspr. Mengen Schwefel durch kurzzeitiges Erhitzen auf 200 °C hergestellt werden: rotstichig gelbbraune Öle, die mit steigendem S-Gehalt erhöhte Viskosität zeigten.

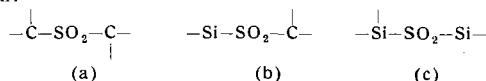
Wir untersuchten die Möglichkeit der Bildung von Si-sulfon-Verbindungen (d. h. $\text{—Si—SO}_2\text{—R}$). Vorversuche hatten gezeigt, daß $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ in absolut-acetonischer Lösung durch KMnO_4 quantitativ nach

$3 \text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4 + 16 \text{KMnO}_4 \rightarrow 3 \text{Si}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 8 \text{K}_2\text{O} + 16 \text{MnO}_2$ oxydiert werden kann, allerdings zerfällt das gebildete Sulfon bereits bei > -40 °C in SiO_2 und eine schwefel-haltige Substanz, deren Analysendaten für die Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_5\text{—SO}_2\text{—SO—C}_2\text{H}_5$ sprechen (Kp_{12 mm} 41 °C).



Um zu beständigeren Sulfon-Verbindungen zu gelangen, wurden in absolut-ätherische Lösungen der Verbindungen $\text{ClSi}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{Cl}_3\text{SiSC}_2\text{H}_5$ nitrose Gase bei Temperaturen unter -20 °C eingeleitet. Hierbei entstanden 1. das feste, sich bereits bei -10 °C zersetzende $\text{ClSi}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 2. das erst ab $+10$ °C zersetzliche $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und schließlich 3. das bei Zimmer-temperatur beständige $\text{Cl}_3\text{SiSO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Die Reihe der Sulfon-Derivate (a) konnte nun über (b) hinaus durch Darstellung von Vertretern des Typs (c) vervollständigt werden:



Durch Einleiten von nitrosen Gasen (bei -20 °C) in die absolut-ätherischen Lösungen der Verbindungen

$(\text{CH}_3)_3\text{Si—S—Si}(\text{CH}_3)_3$, bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si—S—Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ konnten die gelblichweißen, kristallinen Produkte

$(\text{CH}_3)_3\text{Si—SO}_2\text{—Si}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si—SO}_2\text{—Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ erhalten werden.

Eingegangen am 14. November 1957 [Z 545]

¹) M. Schmeißer, H. Müller u. W. Burgemeister, diese Ztschr. 69, 781 [1957]. – ²) Siehe vorstehende Arbeit.

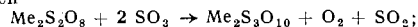
Zur Reaktion von Peroxy-Verbindungen mit Schwefeltrioxyd

Von Dr. J. RADEMACHERS
und Priv.-Doz. Dr. U. WANNAGAT

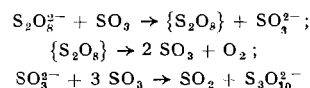
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Bei Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf SO_2/O_2 -Gemische bildet sich unter bestimmten Bedingungen ein Schwefelperoxyd der ungefähren Zusammensetzung $[\text{SO}_3]_x$ ($\sim \text{S}_2\text{O}_{10}$)¹), das als Anhydrid einer noch unbekannten Monoperoxy-trischwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{11}$, angesehen werden kann. Es galt, Salze dieser Säure durch Umsetzung von Peroxydisulfaten mit SO_3 darzustellen.

Kondensiert man flüssiges SO_3 auf $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ bei Raumtemperatur, so setzt eine lebhaft Gasentwicklung ein; die Reaktion läuft unter mäßigem Erwärmen (50 °C) in $1/2$ h zu Ende. Nach Abdestillieren des überschüssigen SO_3 bleiben $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ als Bodenkörper zurück. Das entwickelte Gas erweist sich als ein äquimolares Gemisch von SO_2 und O_2 . Die Umsetzung von Peroxydisulfaten mit Schwefeltrioxyd verläuft quantitativ nach

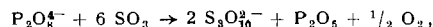


das Schwefeltrioxyd ist durch das Peroxydisulfat zu Schwefeldioxyd reduziert worden. Die Reaktion dürfte über

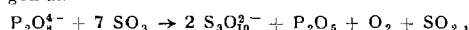


laufen; wir sind dabei, dies durch $^{35}\text{SO}_3$ zu überprüfen.

Andere Peroxy-Verbindungen vermögen SO_3 nicht in dem Maße wie Peroxydisulfate zu reduzieren. $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ setzt sich bereits bei $+10$ °C heftig mit SO_3 um. Als festes Reaktionsprodukt hinterbleibt ein Gemisch von $2 \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10} + \text{P}_2\text{O}_5$, das gasförmig entweichende Produkt besteht überwiegend aus O_2 und nur noch zu $\sim 15\%$ aus SO_2 . Die Umsetzung dürfte demnach hauptsächlich gemäß



daneben gemäß



ablaufen.

Peroxydicarbonat, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$, setzt sich stürmisch mit SO_3 um, aber kein SO_2 mehr in Freiheit; die gasförmigen Reaktionspro-