

## NOTIZEN

Neue Organosiliciumperoxide<sup>1</sup>

## Novel Organosilicon Peroxides

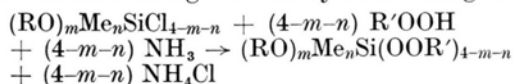
DIETMAR BRANDES und ARMAND BLASCHETTE

Lehrstuhl A für Anorganische Chemie  
der Technischen Universität Braunschweig(Z. Naturforsch. **29b**, 797–798 [1974]; eingegangen am 30. August 1974)Organosiliciumperoxide, Peroxide,  
Alkylhydroperoxide, OrganochlorsilaneNovel organosilicon peroxides, their pre-  
paration, properties, and <sup>1</sup>H-NMR spectra  
are discussed.

Im Anschluß an die erste Darstellung von (Organyl-silyl)-alkylperoxiden durch BUNCEL und DAVIES<sup>2,3</sup> sind zahlreiche Verbindungen des Typs R<sub>4-n</sub>Si(OOR')<sub>n</sub> mit R = Alkyl, Alkenyl oder Aryl, R' = Alkyl und n = 1–4 bekannt geworden<sup>4</sup>. Hingegen waren bislang nur zwei Peroxide des allgemeinen Typs (RO)<sub>m</sub>R<sub>n</sub>Si(OOR')<sub>4-m-n</sub> mit alkoxy-substituiertem Silicium beschrieben, nämlich (MeO)<sub>3</sub>SiOOCMe<sub>3</sub><sup>3</sup> und (EtO)<sub>3</sub>SiOOCMe<sub>3</sub><sup>5</sup>, deren Darstellung durch Kondensation von *tert*-Butylhydroperoxid mit (MeO)<sub>3</sub>SiCl bzw. (EtO)<sub>3</sub>SiF in Gegenwart von Ammoniak als Halogenwasserstoff-Akzeptor erfolgte.

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. A. BLASCHETTE, Lehrstuhl A für Anorganische Chemie der Technischen Universität, 3300 Braunschweig, Pockelsstraße 4.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über den Substituenteneinfluß auf die Reaktivität der Peroxogruppe in Organosiliciumperoxiden haben wir die in Tab. I aufgeführten alkoxy-substituierten Silylalkylperoxide (1) bis (9) sowie die ebenfalls neuen länger-kettigen Organosiliciumperoxide (10) bis (12) aus den entsprechenden Chlorsilanen und Alkylhydroperoxiden in ätherischer Lösung in Gegenwart von trockenem Ammoniak dargestellt. Bei der Umsetzung der Alkoxychlorsilane gemäß



wurde in keinem Fall ein störender protolytischer Angriff an der Si-O-Bindung beobachtet. Wie einige Parallelversuche zeigten, bietet die von FAN und SHAW<sup>6</sup> empfohlene Verwendung der Alkylhydroperoxid/1.4-Diazabicyclooctan-Addukte an Stelle von Ammoniak als Kondensationsmittel bei der Darstellung der hier beschriebenen Organosiliciumperoxide keine wesentlichen Vorteile.

Die Verbindungen wurden durch den Brechungsindex und die Dichte charakterisiert und über ihren Gehalt an peroxidischem Sauerstoff (O<sub>p</sub>) sowie ihre <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. II) identifiziert. Mit Ausnahme von 12 (weiße Kristalle) sind es farblose Flüssigkeiten mit schwachem, angenehmem Geruch, die erheblich langsamer hydrolysieren als die entsprechenden Chlorsilane. Wie alle bisher bekannten Organosiliciumperoxide sind sie nicht stoß- oder schlagempfindlich. Der O<sub>p</sub>-Gehalt (Tab. I) von 1 bis 9 wurde jodometrisch in 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestimmt; bei 10 bis 12 erwies es sich als günstig, die abgewogenen Proben (ca. 0,1 g) in 10 ml Eisessig

Tab. I. Neue Organosiliciumperoxide.

Verbindung	Ausbeute [%]	Siedepunkt [°C/Torr]	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	D <sub>4</sub> <sup>20</sup> [g/cm <sup>3</sup> ]	O <sub>p</sub> [%]	
					ber.	gef.
1 (MeO) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> SiOOCMe <sub>3</sub>	40	38–40/12,5	1,3959	0,886	17,95	18,0
2 (EtO) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> SiOOCMe <sub>3</sub>	76	30/2	1,3988	0,874	16,58	16,6
3 ( <sup>1</sup> PrO) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> SiOOCMe <sub>3</sub>	71	31/3	1,3971	0,859	15,51	15,5
4 (BuO) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> SiOOCMe <sub>3</sub>	82	31/2	1,4063	0,877	14,52	14,2
5 (MeO) <sub>2</sub> MeSiOOCMe <sub>3</sub>	80	41/12	1,3940	0,949	16,47	17,0
6 (MeO) <sub>2</sub> MeSiOOCMe <sub>2</sub> Et	71	48/3	1,4029	0,948	15,36	15,4
7 (EtO) <sub>2</sub> MeSiOOCMe <sub>3</sub>	60	43/3	1,3973	0,924	14,39	14,4
8 (MeO)MeSi(OOCMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	68	51/5	1,4061	0,950	25,36	25,4
9 (EtO)MeSi(OOCMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	55	38–40/1,5	1,4074	0,930	24,02	24,3
10 Me <sub>3</sub> COOSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> OOCMe <sub>3</sub>	47	54/1	1,4059	0,927	16,64	16,9
11 Me <sub>3</sub> SiOOCMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CM <sub>2</sub> OOSiMe <sub>3</sub>	81	68/1*	1,4247	0,889	19,84	20,2
12 Ph <sub>3</sub> SiOOCMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CM <sub>2</sub> OOSiPh <sub>3</sub>	62	**	–	–	9,21	9,2

\* Schmp. 6 °C, \*\* Schmp. 142–143 °C.

zu lösen und sie erst dann in die angesäuerte KJ-Lösung zu geben.

Im Vergleich zu Dialkylperoxiden zeichnen sich die alkoxy-substituierten Organosiliciumperoxide, ähnlich wie Bis(trimethylsilyl)peroxid<sup>7</sup> und Trimethylsilyl-*tert*-butyl-peroxid<sup>8</sup>, durch eine erheblich größere Reaktivität der Peroxogruppe gegenüber Nucleophilen aus. Beispielsweise reagiert **5** mit Triphenylphosphin in Mesitylen bei 40 °C innerhalb von 2 h quantitativ zu Triphenylphosphinoxid und (MeO)<sub>2</sub>MeSiOCMe<sub>3</sub> (Sdp.<sub>7</sub> 27 °C, Sdp.<sub>20</sub> 40 °C; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3853; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,904 g/cm<sup>3</sup>; <sup>1</sup>H-NMR:

$\delta = 0,06$ , s, 3 H, MeSi; 0,93, s, 9 H, Me<sub>3</sub>C; 3,50, s, 6 H, MeO).

#### Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 0,2 Mol des Chlorsilans in 600 ml abs. Diäthyläther wird bei 0 °C die stöchiometrische Menge des Hydroperoxids gegeben (keine sichtbare Reaktion). Unter Rühren und Eiskühlung wird während 1 h trockenes NH<sub>3</sub>-Gas eingeleitet. Danach läßt man 1 h stehen, filtriert vom NH<sub>4</sub>Cl ab, destilliert den Äther ab und fraktioniert zweimal im Vakuum. **12** wurde durch zweimalige Umkristallisation aus Benzol/Petroläther (1:1) gereinigt.

Tab. II. Chemische Verschiebungen  $\delta^1\text{H}$  der Organosiliciumperoxide (bezogen auf TMS; 20-proz. Lösungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als innerer Standard).

	$\delta^1\text{H}$	Multiplizität	Intensität	Zuordnung		$\delta^1\text{H}$	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
<b>1</b>	0,03	s	6 H	Me <sub>2</sub> Si	<b>7</b>	0,09	s	3 H	MeSi
	1,16	s	9 H	Me <sub>3</sub> C		1,19	s	9 H	Me <sub>3</sub> C
	3,44	s	3 H	MeO		1,15	t	6 H	EtO
<b>2</b>	0,08	s	6 H	Me <sub>2</sub> Si	3,85	qua	4 H		
	1,18	s	9 H	Me <sub>3</sub> C	<b>8</b>	0,16	s	3 H	MeSi
	1,16	t	3 H	EtO		1,15	s	18 H	Me <sub>3</sub> C
3,87	qua	2 H	3,54			s	3 H	MeO	
<b>3</b>	0,09	s	6 H	Me <sub>2</sub> Si	<b>9</b>	0,26	s	3 H	MeSi
	1,19	s	9 H	Me <sub>3</sub> C		1,27	s	18 H	Me <sub>3</sub> C
	1,08/1,09	d	6 H	iPrO		1,13	t	3 H	EtO
	4,15	qui	1 H			3,90	qua	2 H	
<b>4</b>	0,14	s	6 H	Me <sub>2</sub> Si	<b>10</b>	0,10	s	6 H	Me <sub>2</sub> Si
	1,25	s	9 H	Me <sub>3</sub> C		0,13	s	12 H	Me <sub>2</sub> Si
	0,75-1,49	m	9 H	BuO		1,22	s	18 H	Me <sub>3</sub> C
	3,77								
<b>5</b>	0,08	s	3 H	MeSi	<b>11</b>	0,18	s	18 H	Me <sub>3</sub> Si
	1,19	s	9 H	Me <sub>3</sub> C		1,21	s	12 H	Me <sub>2</sub> C
	3,53	s	6 H	MeO		1,61	s	4 H	CH <sub>2</sub>
<b>6</b>	0,03	s	3 H	MeSi	<b>12</b>	1,09	s	12 H	Me <sub>2</sub> C
	0,67-1,66	m	11 H	Me <sub>2</sub> EtC		1,51	s	4 H	CH <sub>2</sub>
	3,51	s	6 H	MeO		7,33-7,91	m	30 H	Ph <sub>3</sub> Si

<sup>1</sup> XIII. Mitteilung über Peroxoverbindungen. XII. Mitt.: D. BRANDES u. A. BLASCHETTE, J. Organometal. Chem. **73**, 217 [1974].

<sup>2</sup> E. BUNCCEL u. A. G. DAVIES, Chem. and Ind. **1956**, 1052.

<sup>3</sup> E. BUNCCEL u. A. G. DAVIES, J. chem. Soc. **1958**, 1550.

<sup>4</sup> Übersicht: D. BRANDES u. A. BLASCHETTE, J. Organometal. Chem., im Druck.

<sup>5</sup> H. JENKNER, DP 1019305 [1957]; C. A. **54**, 1304 [1960].

<sup>6</sup> Y. L. FAN u. R. G. SHAW, J. Org. Chem. **38**, 2410 [1973].

<sup>7</sup> D. BRANDES u. A. BLASCHETTE, J. Organometal. Chem. **73**, 217 [1974].

<sup>8</sup> D. BRANDES u. A. BLASCHETTE, unveröffentlichte Ergebnisse.