

Neue Chlorsilyl- und Alkoxysilyl-alkyl-peroxide

14. Mitt. über Peroxoverbindungen¹

Von

Dietmar Brandes und Armand Blaschette

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

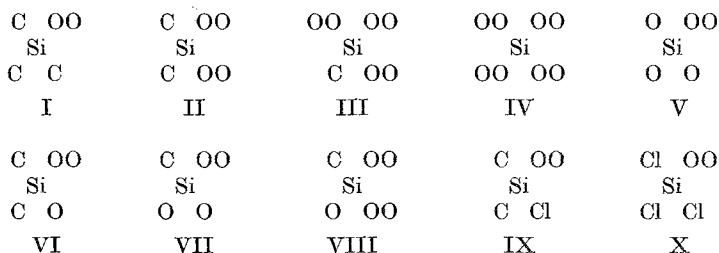
(Eingegangen am 5. Juni 1975)

Novel Chlorosilyl- and Alkoxysilyl-alkyl-peroxides

The alkyl-chlorosilyl-peroxides **1** and **2**, the alkoxysilyl-alkyl-peroxides **3** to **7** (Table 1) as well as the hitherto unknown chlorosilanes (n-PrO) Me_2SiCl and (t-BuO) Me_2SiCl were prepared, isolated and characterized by analytical and 1H -NMR data. Attempts to isolate the unstable peroxides (i-PrO) $_3SiOO CMe_3$ and (Me_3CO) $Me_2SiOO CMe_2Ph$ failed.

Einleitung

Hinsichtlich der Umgebung am Siliciumatom waren bis vor kurzem nur Organosiliciumperoxide der Typen I bis V sowie die Verbindung $HSi(OOCMe_3)_3$ mit einer bemerkenswerterweise gegen die Peroxogruppe stabilen H—Si-Bindung bekannt (Übersicht s. ²). Der Hauptanteil wird von den Trialkyl- und Triaryl-silylperoxiden (Typ I) gestellt. Um den Einfluß von Silicium—Sauerstoff-Bindungen



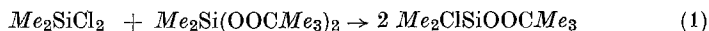
auf die reaktiven Eigenschaften der SiOO-Gruppierung systematisch studieren zu können, haben wir kürzlich mehrere Peroxide mit den Strukturmerkmalen VI, VII und VIII dargestellt¹. Damit trat die

Frage nach weiteren Variationsmöglichkeiten der Substituenten an einem peroxidisch verknüpften Si-Atom auf. In Gegenwart einer Peroxogruppe sollten außer der Si—C- und der Si—O-Bindung auch die Kombinationen Si—Cl und Si—N redoxstabil sein, wobei die Si—Cl-Funktion die meisten präparativen Möglichkeiten zur Darstellung weiterer Peroxide über Substitutionsreaktionen bietet.

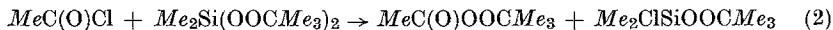
Ein sowjetisches Patent³ beansprucht die Darstellung nicht näher charakterisierter Alkyl-chlorsilyl-peroxide aus Dialkyl- oder Diaryl-dichlorsilanen und den durch Peroxygenierung von Grignard-Verbindungen erhaltenen Peroxiden des Typs ROOMgX. Zwei jüngst erschienene Veröffentlichungen sowjetischer Autoren^{4,5}, in denen die Darstellung und die funktionelle Abwandlung von Chlorsilylperoxiden mit dem Atomskelett IX beschrieben sind, veranlassen uns zur Mitteilung eigener Ergebnisse⁶.

Alkyl-chlorsilyl-peroxide

Im ¹H-NMR-Spektrum einer Mischung von Dichlor-dimethyl-silan und Di-*tert.*-butylperoxy-dimethylsilan tritt nach etwa 48 Stunden bei 20 °C neben den Signalen der Ausgangssubstanzen (δ 0,80 ppm bzw. 0,23/1,23 ppm) ein weiteres Singulett bei 0,51 ppm auf, das dem *tert.*-Butyl-(chlordimethylsilyl)-peroxid (1) zuzuordnen ist (vgl. Tab. 2, Verb.-Nr. 1). Ebenso sind im Spektrum des Systems Acetylchlorid/Di-*tert.*-butylperoxy-dimethylsilan (2,67 ppm bzw. 0,23/1,23 ppm) nach kurzer Zeit zusätzliche Signale zu beobachten, die auf die Bildung von Peroxoessigsäure-*tert.*-butylester (2,03/1,27 ppm) und *tert.*-Butyl-chlor-dimethylsilyl-peroxid (0,52 ppm) hindeuten. Auf Grund der relativen Signalintensitäten läuft die Austauschreaktion (1) in 21 Tagen bei 20 °C und einem Ausgangsmolverhältnis Peroxid : Chlorsilan von 1 : 1 zu etwa 65%, die Reaktion (2) in 20 Stdn. bei 20 °C und einem Molverhältnis Peroxid : Acetylchlorid von 1 : 2 zu etwa 30% ab:



1



1

Eine saubere destillative Trennung der beiden Reaktionsgemische erwies sich als nicht durchführbar.

Nachdem auf diese Weise Anhaltspunkte dafür vorlagen, daß die Struktureinheit ClSiOO zumindest bei Raumtemperatur redoxstabil sein kann, wurden *tert.*-Butyl-(chlordimethylsilyl)-peroxid (1) und *tert.*-Butyl-trichlorsilyl-peroxid (2) als Vertreter der Typen IX und X aus *tert.*-Butylhydroperoxid und Dichlor-dimethylsilan bzw. Siliciumtetrachlorid unter Verwendung von Pyridin bzw. Äthyl-diisopropylamin

Tabelle 1. *Neu dargestellte Organosiliciumperoxide*

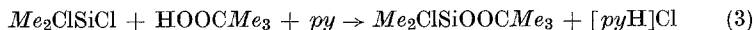
Nr.	Verbindung	n_D^{20}	D_4^{20}	peroxidischer Sauerstoff (O _p)	
				ber.	gef.
1	$Me_2ClSiOOCMe_3$	1,4098	0,947	17,52	17,5
2	$Cl_3SiOOCMe_3$	1,4172	—	14,31	14,1
3	$(n-PrO)Me_2SiOOCMe_3$	1,4018	0,870	15,51	15,4
4	$(Me_3CO)Me_2SiOOCMe_3$	1,4006	0,857	14,52	14,5
5	$(MeO)Me_2SiOOCMe_2Ph$	1,4850	—	13,31	13,2
6 ^a	$(EtO)_3SiOOCMe_3$	1,3956	0,944	12,68	10,7
7	$(i-PrO)_3SiOOCMe_2Ph$	—	—	8,98	8,2

^a In der Patentliteratur ⁸ erwähnt, aber nicht charakterisiert.

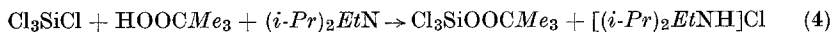
Tabelle 2. *Chemische Verschiebungen δ^1H (bezogen auf TMS; 20proz. Lösungen in CH_2Cl_2 ; CH_2Cl_2 als innerer Standard)*

Nr.	δ^1H	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
1	0,50	s	6 H	Me_2Si
	1,23	s	9 H	Me_3C
2	1,31	s	—	Me_3C
3	0,11	s	6 H	Me_2Si
	1,19	s	9 H	Me_3C
	0,83	t	3 H	$n-PrO$
	1,50	sex	2 H	
	3,63	t	2 H	
4	0,15	s	6 H	Me_2Si
	1,21	s	9 H	Me_3CO
	1,28	s	9 H	Me_3COO
5	0,22	s	6 H	Me_2Si
	1,64	s	6 H	Me_2C
	3,58	s	3 H	MeO
	7,28—7,66	m	5 H	Ph
6	1,27	s	9 H	Me_3C
	1,21	t	9 H	EtO
	3,88	qua	6 H	
7	1,21/1,31	d	18 H	$i-PrO$
	4,36	qui	3 H	
	1,66	s	6 H	Me_2C
	7,26—7,68	m	5 H	Ph

(*Hünig*-Base) als HCl-Akzeptor synthetisiert und als wasserklare, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten isoliert (Tab. 1 und 2):



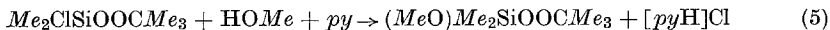
1



2

Pyridin wurde bei der Umsetzung nach Gl. (4) vermieden, da es mit $SiCl_4$ bekanntlich stabile Addukte bildet. Die Darstellung von 1 aus Dichlor-dimethylsilan und dem 2:1-Addukt von *tert.*-Butylhydroperoxid mit 1,4-Diazabicyclooctan⁷ gelang nicht: Das peroxidische Reaktionsprodukt enthielt nur wenig Chlorid und bestand wahrscheinlich aus verunreinigtem $Me_2Si(OOCMe_3)_2$.

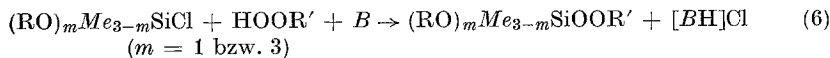
Die beiden Chlorsilylperoxide können bei $-20^\circ C$ tagelang aufbewahrt werden. Erst nach längerer Zeit tritt langsame Zersetzung unter Gelbfärbung ein. Ihre grundsätzliche Eignung als Ausgangssubstanzen für die Darstellung weiterer Peroxide wird durch die glatte Umsetzung von 1 mit Methanol zu *tert.*-Butyl-(methoxydimethyl)-silylperoxid belegt:



Die Umsetzungen (3) + (5) können auch als Eintopfreaktion durchgeführt werden.

Alkoxy-silyl-alkyl-peroxide

In Fortführung unserer präparativen Untersuchungen an Alkoxy-silyl-peroxiden¹ haben wir drei weitere Verbindungen des Typs VI sowie zwei Vertreter des wenig bekannten Typs V aus den entsprechenden Chlorsilanen und Alkylhydroperoxiden unter Variation des HCl-Akzeptors *B* dargestellt und als wasserklare, schwach angenehm riechende Flüssigkeiten isoliert (Tab. 1 und 2, Verb.-Nr. 3—7):



Dabei zeigte sich, daß eine Grenze der präparativ vertretbaren Stabilität derartiger Peroxide offensichtlich dann erreicht ist, wenn sie eine Triisopropoxy-silyl- und/oder eine Cumylperoxygruppe aufweisen. Während alle anderen bislang bekannten Alkoxy-silyl-alkyl-peroxide bei Raumtemperatur monatelang stabil sind, zeigen $(MeO)Me_2SiOOCMe_2Ph$ (5) und $(i-PrO)_3SiOOCMe_2Ph$ (7) bereits nach wenigen Stunden bei $20^\circ C$ mit Gelbfärbung verbundene Zerfallerscheinungen. Die Verbindungen $(i-PrO)_3SiOOCMe_3$ und $(Me_3CO)Me_2SiOOCMe_2Ph$ ließen sich überhaupt nicht in Substanz isolieren.

Bei der Darstellung von Alkoxysilyl-alkyl-peroxiden gemäß Gl. (6) (mit $m = 1-3$) ist nach unseren bisherigen Erfahrungen Ammoniak als HCl-Akzeptor zu bevorzugen, da es eine Reihe von spezifischen Vorteilen aufweist. So kann es leicht im Überschuß eingesetzt werden, da die unverbrauchten Anteile aus dem Rohprodukt viel leichter zu entfernen sind als etwa Pyridin oder Triäthylamin. Ferner ist Ammoniumchlorid in wenig polaren Solventien kaum löslich; allerdings scheinen höhere Konzentrationen von Silyl-peroxiden oder Alkoxysilanen lösungsvermittelnd zu wirken. Bei der Destillation von hochsiedenden Peroxiden kann in Lösung verbliebenes Ammoniumchlorid ähnlich wie Aminhydrochloride mitsublimieren. Bei der Umsetzung reaktionsträger Hydroperoxide bietet Pyridin den Vorteil, daß das Reaktionsgemisch auf höhere Temperaturen erwärmt werden kann. Nur bei der Darstellung hoch und daher nicht ohne Zersetzung siedender Peroxide wurden die von *Fan* und *Shaw*⁷ empfohlenen Hydroperoxid-Addukte mit 1,4-Diazabicyclooctan eingesetzt. Die so erhaltenen Peroxide sind entgegen den Angaben der Autoren jedoch nicht immer analysenrein, sondern müssen noch durch Kurzwegdestillation gereinigt werden.

Experimenteller Teil

1. Ausgangssubstanzen

Die folgenden Substanzen standen als Handelsprodukte zur Verfügung und wurden nach Standardmethoden gereinigt: Dichlor-dimethyl-silan, Siliciumtetrachlorid, Acetylchlorid, Pyridin, Äthyl-diisopropylamin, 1,4-Diazabicyclooctan, Cumylhydroperoxid.

Nach Literaturangaben wurden hergestellt: Chlor-methoxy-dimethyl-silan⁹, Triäthoxy-chlorsilan¹⁰, Chlor-triisopropoxy-silan¹⁰, *tert.*-Butylhydroperoxid¹¹, 2:1-Addukte von *tert.*-Butylhydroperoxid bzw. Cumylhydroperoxid mit 1,4-Diazabicyclooctan^{7b}.

Chlor-dimethyl-n-propoxysilan

Zu 129 g (1 mol) Dichlor-dimethylsilan wurden bei Raumtemp. 60 g (1 mol) *n*-Propanol getropft. Das Gemisch wurde 5 Stdn. auf 60 °C erwärmt, über Nacht bei 20 °C stehengelassen und 2mal fraktioniert. Ausb. 98 g (64% d. Th.); Sdp.₇₆₀ 115–117 °C; n_D^{20} 1,4002; D_4^{20} 0,940 g/cm³.

C₅H₁₃ClOSi. Ber. Cl 23,22. Gef. Cl 23,2.

¹H-NMR-Spektrum (δ ¹H): Me₂Si 0,43, s, 6 H; *n*-PrO 0,88, t, 3 H/1,56, sex, 2 H/3,68, t, 2 H.

tert.-Butoxy-chlor-dimethylsilan

Zu einer Lösung von 74 g (1 mol) *tert.*-Butylalkohol und 129 g (1 mol) Dichlor-dimethylsilan in 300 ml absol. Äther wurden 79 g (1 mol) Pyridin getropft. Nach 16 Stdn. Rühren bei Raumtemp., Vervollständigung der Reaktion durch 6stdg. Erhitzen zum Rückfluß, Abfiltrieren des Pyridinium-

chlorids, Rohdestillation und zwei anschließende Fraktionierungen erhielt man 97,5 g (58% d. Th.) Reinprodukt. Sdp.₇₄₈ 120—121 °C; n_D^{20} 1,4012; D_4^{20} 0,908 g/cm³.

$C_6H_{15}ClOSi$. Ber. Cl 21,27. Gef. Cl 21,2.

¹H-NMR-Spektrum (δ ¹H): Me_2Si 0,47, s, 6 H; Me_3CO 1,36, s, 9 H.

Di-tert.-butylperoxy-dimethylsilan

(Variante der Literaturvorschrift ^{7a}, Verwendung von Ammoniak statt 1,4-Diazabicyclooctan als HCl-Akzeptor): Aus 54,2 g (0,42 mol) Dichlor-dimethylsilan und 75,7 g (0,84 mol) *tert.*-Butylhydroperoxid in 1 l absol. Petroläther durch 1stdg. Durchleiten von trockenem NH₃ bei 0 °C, Abfiltrieren des NH₄Cl und Fraktionieren. Ausb. 51 g (51% d. Th.); Sdp.₂ 40,5—42 °C; n_D^{20} 1,4078.

$C_{10}H_{24}O_4Si$. Ber. O_p 27,07. Gef. O_p 27,0.

2. Chlorsilylperoxide

tert.-Butyl-(chlordimethylsilyl)-peroxid (1)

Zu einer Lösung von 25,8 g (0,2 mol) Dichlor-dimethylsilan und 18,0 g (0,2 mol) *tert.*-Butylhydroperoxid in 400 ml absol. Äther wurden bei 15 °C langsam 15,8 g (0,2 mol) Pyridin getropft. Man ließ zwei Tage bei Raumtemp. stehen und filtrierte den grobkörnigen Niederschlag über eine Umkehrfritte ab. Nach Eindampfen lieferte die Destillation drei Fraktionen: a) Sdp.₃₅ 34 °C; n_D^{20} 1,4114; O_p 16,0%; b) Sdp.₁₇ 49 °C; n_D^{20} 1,4098; O_p 17,5%; c) Sdp.₂ bis 53 °C; n_D^{20} 1,4089; O_p 16,7%. Die Fraktion b) enthielt das gesuchte Peroxid $C_6H_{15}ClO_2Si$ (O_p ber. 17,52%) mit 43% Ausbeute (15,7 g).

tert.-Butyl-(trichlorsilyl)-peroxid (2)

Zu 28,25 g (0,166 mol) SiCl₄ in 250 ml absol. Äther wurden bei 0 °C 9,41 g (etwa 0,1 mol) *tert.*-Butylhydroperoxid und 13,5 g (etwa 0,1 mol) Äthyl-diisopropylamin in 50 ml Äther innerhalb einer Stunde zugetropft. Nach 2 Stdn. bei 0 °C wurde filtriert, das Lösungsmittel abgetrieben und der Rückstand 2mal fraktioniert; Ausb. 7,2 g (31% d. Th. bezogen auf Me_3COOH); Sdp.₁₀ 36 °C.

Umsetzung von tert.-Butyl-(chlordimethylsilyl)-peroxid mit Methanol

a) Zu 22,8 g (0,125 mol) **1** in 250 ml absol. Äther wurden unter intensivem Rühren 10 g (0,125 mol) absol. Pyridin, sodann innerhalb von 1 Stde. 4 g (0,125 mol) absol. Methanol in 50 ml Äther bei Eiskühlung getropft. Man ließ über Nacht bei Raumtemp. stehen und arbeitete wie üblich auf. Ausb. 13,2 g (59% d. Th.) *tert.*-Butyl-(methoxydimethylsilyl)-peroxid; Sdp.₁₂ 38 °C; n_D^{20} 1,3959; D_4^{20} 0,886.

$C_7H_{18}O_3Si$. Ber. O_p 17,95. Gef. O_p 17,8.

¹H-NMR-Spektrum identisch mit dem eines authentischen Präparats¹.

b) Eintropfreaktion: Zu 32,3 g (0,25 mol) Dichlor-dimethylsilan in 250 ml absol. Äther werden erst 39,5 g (0,50 mol) Pyridin, sodann nacheinan-

der jeweils innerhalb von 2 Stdn. unter intensivem Rühren 22,5 g (0,25 mol) *tert.*-Butylhydroperoxid in 25 ml Äther und 8 g (0,25 mol) Methanol in 25 ml Äther getropft. Nach 12stdg. Stehen bei Raumtemp. werden 39 g (88% d. Th.) *tert.*-Butyl-(methoxydimethylsilyl)-peroxid isoliert.

3. Alkoxysilyl-alkyl-peroxide

tert.-Butyl-dimethyl-*n*-propoxysilyl-peroxid (3)

Durch 30,5 g (0,2 mol) Chlor-dimethyl-*n*-propoxysilan und 18,0 g (0,2 mol) *tert.*-Butylhydroperoxid in 400 ml Äther wurde während 2 Stdn. bei 0 °C Ammoniak geleitet. Nach Entfernung des Niederschlags sowie des Lösungsmittels sowie drei Fraktionierungen im Vak. erhielt man 29 g (70% d. Th.) des Reinprodukts; Sdp.₂ 57 °C.

(tert.-Butoxydimethylsilyl)-*tert.*-butylperoxid (4)

32,5 g (0,195 mol) *tert.*-Butoxychlor-dimethylsilan und 17,6 g (0,195 mol) *tert.*-Butylhydroperoxid in 300 ml Äther wurden innerhalb einer Stunde im Wasserbad (20 °C) mit 15,4 g (0,195 mol) Pyridin versetzt und 10 Stdn. gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung fielen 25,8 g (60% d. Th.) des Peroxids an; Sdp.₁₃ 60 °C.

Cumyl-(methoxydimethylsilyl)-peroxid (5)

15,2 g (0,122 mol) Chlor-methoxydimethylsilan wurden 5 Stdn. mit 25,4 g (0,061 mol) des 1,4-Diazabicyclooctan—Cumylhydroperoxid-Addukts in 200 ml Äther bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde filtriert und der Äther abgezogen. Zur Reinigung des mit etwa 90% Ausb. erhaltenen Rohprodukts wurde im dynamischen Ölpumpenvak. umkondensiert (Kurzwegdestillation), wobei sich der Sumpf ab etwa 85–90 °C zersetzte, so daß die Ausb. an reinem Produkt nur bei 8% d. Th. (2,35 g) lag. Das reine Peroxid verfärbt sich bei Raumtemp. rasch nach Gelb.

(Triäthoxysilyl)-tert.-butylperoxid (6)

Nach 60stdg. Reaktion eines Gemischs aus 18,0 g (0,2 mol) *tert.*-Butylhydroperoxid, 39,7 g (0,2 mol) Triäthoxychlorsilan und 15,8 g (0,2 mol) Pyridin in 400 ml Äther bei 20 °C fielen 33,3 g (66% d. Th.) eines unsauberen Produkts an, das sich durch mehrfache Vakuumdestillation (Sdp.₁ 68 °C) nicht weiter reinigen ließ.

Cumyl-(triisopropoxysilyl)-peroxid (7)

Analog Verbindung 5 aus 14,5 g (0,060 mol) Chlor-triisoproxysilan und 13,2 g (0,032 mol) des Diazabicyclooctan-Addukts. Nach Abfiltrieren des Hydrochlorids und Abziehen des Äthers erhielt man eine fast farblose Flüssigkeit, von der lediglich ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte, bevor sie sich merklich mit intensivem Geruch nach Phenol zersetzte.

Literatur

- ¹ 13. Mitt.: D. Brandes und A. Blaschette, Z. Naturforsch. **29 b**, 797 (1974).
- ² D. Brandes und A. Blaschette, J. organomet. Chem. **78**, 1 (1974).
- ³ Yu. A. Ol'dekop und F. Z. Livshits, USSR-Pat. 321 121 (1973); Chem. Abstr. **79**, 53529s (1973).

- ⁴ Yu. A. Ol'dekop und F. Z. Livshits, J. obsheh. Khim. [russ.] **44**, 2174 (1974); Chem. Abstr. **82**, 57799q (1975).
- ⁵ A. K. Litkovets, F. I. Tsyupko und N. T. Timofievich, Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. B, **36**, 1022 (1974); Chem. Abstr. **82**, 43500y (1975).
- ⁶ Mit Auszügen aus der Dissertation von D. Brandes, Techn. Universität Braunschweig 1975.
- ⁷ Y.-L. Fan und R. G. Shaw, a) J. org. Chem. **38**, 2410 (1973); b) US-Pat. 3 236 850 (1966); Chem. Abstr. **64**, 14045d (1966).
- ⁸ H. Jenkner, Dtsch. Pat. 1 019 305 (1957); Chem. Abstr. **54**, 1304 (1960).
- ⁹ E. Buncel und A. G. Davies, J. chem. Soc. **1958**, 1550.
- ¹⁰ C. C. Chappelow, Jr., R. L. Elliott und J. T. Goodwin, Jr., J. org. Chem. **25**, 435 (1960).
- ¹¹ N. A. Milas und D. M. Surgenor, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 205, 643 (1946).

Korrespondenz und Sonderdrucke:
Univ.-Doz. Dr. A. Blaschette
Lehrstuhl A und Institut für
Anorganische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Pockelsstraße 4
D-3300 Braunschweig
Bundesrepublik Deutschland