

Präparative und spektroskopische Untersuchungen an Silylperoxyden

Von A. SIMON und H. ARNOLD

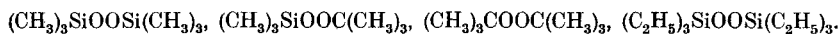
Mit 6 Abbildungen

Herrn Professor Dr. W. Langenbeck zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Es werden spektroskopische Untersuchungen zur Strukturaufklärung von Siliciumperoxyden durchgeführt, einer neuen Verbindungsklasse, deren Erforschung im Rahmen der Entwicklung der peroxydischen Polymerisationskatalysatoren und Aktivatoren Bedeutung zukommt.

Dabei wurden die IR- und RAMAN-Spektren der folgenden Präparate aufgenommen und untersucht:



Es werden allgemeine Strukturbetrachtungen für Moleküle des Typs R_3XOOXR_3 als Viermassenmodell durchgeführt. Bei der Zuordnung der Spektren werden jeweils Vergleichssubstanzen herangezogen, die die Gruppierung R_3X — mit dem entsprechenden Peroxyd gemeinsam haben, um durch Aussonderung der Frequenzen des R_3X -Gerüsts die Schwingungen der XOOX -Brücke isolieren zu können. Dabei kann als wahrscheinlichste Struktur für die Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{SiOOSiR}_3$ und R_3COOCR_3 ein wasserstoffperoxydähnlicher Bau der Moleküle abgeleitet werden. Diese Deutung wird durch die Tatsache gestützt, daß andere Bearbeiter mit Hilfe von Messungen elektrischer Momente zu ähnlichen Aussagen über den Molekülbau des Di-tert.-Butylperoxyds gelangen.

1. Literaturübersicht und Problemstellung

Die immer mehr wachsende Bedeutung der organischen Peroxyde in Wissenschaft und Technik hat Anlaß gegeben zur Darstellung und Untersuchung von Peroxyden, in denen der an der Peroxydbrücke haftende Kohlenstoff durch andere Elemente ersetzt ist. Im vorliegenden Fall sollten wegen der Ähnlichkeit zwischen Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen Siliciumperoxyde dargestellt und spektroskopisch untersucht werden.

HAHN und METZINGER¹⁾ beschreiben die Darstellung von Hexamethyldisilylperoxyd, das sie auf seine katalytische Wirksamkeit und

¹⁾ W. HAHN u. L. METZINGER, Z. Makrom. Chem. **21**/2, 113 (1956).

Beständigkeit hin untersuchten. BUNCEL und DAVIES²⁾ berichten über Versuche zur Darstellung von Hexamethyldisilylperoxyd und Hexaphenyldisilylperoxyd; während sich das Hexaphenyldisilylperoxyd beim Stehen rasch zersetzte, mußten die Arbeiten an der Methylverbindung wegen einer bei der Destillation auftretenden Explosion abgebrochen werden. Von PIKE und SHAFFER³⁾ liegen vergleichende Untersuchungen über die Beständigkeit von organischen Peroxyden und den entsprechenden Silylperoxyden vor, denen Ausführungen über allgemeine Darstellungsmethoden von Silylperoxyden beigelegt sind. Definierte Methoden zur Reindarstellung dieser Präparate werden nicht gegeben. Weiterhin findet man in einer amerikanischen Patentschrift⁴⁾ Angaben über die Darstellung von Silylperoxyden im allgemeinen.

Während Arbeiten über den Molekülbau dieser Verbindungen bisher noch nicht vorliegen, ist die Struktur von anorganischen Peroxy-Verbindungen in einer Reihe von Fällen mittels RAMAN-Effekt und IR-Spektren aufgeklärt worden⁵⁻⁹⁾. Dabei konnte in allen Fällen eine charakteristische O—O-Valenzfrequenz im Gebiet von 840—890 cm⁻¹ festgestellt werden, die im RAMAN-Effekt stark, im IR-Spektrum, wenn überhaupt, sehr schwach auftrat.

Die spektroskopischen Untersuchungen an organischen Peroxyden konnten in dieser Hinsicht bisher noch keine Klarheit schaffen. SHEPPARD¹⁰⁾ und PHILPOTTS¹¹⁾ stellen eine wirklich charakteristische O—O-Valenzfrequenz in den Spektren dieser Verbindungen in Zweifel.

Zur Lösung des Strukturproblems an Silylperoxyden der allgemeinen Formel R₃SiOOSiR₃ sollten einmal die Siliciumatome nacheinander durch Kohlenstoffatome ersetzt und andererseits die organischen Reste R am SiOOSi-Gerüst variiert werden, wobei sich also allgemein die folgenden Präparatereihen ergeben:



²⁾ E. BUNCEL u. A. G. DAVIES, Chem. and. Ind. **1956**, 1052; J. chem. Soc. (London) 1958, 1550.

³⁾ R. A. PIKE u. L. H. SHAFFER, Chem. and. Ind. **1957**, 1294.

⁴⁾ USP 2692887, Oct. 26. 1954.

⁵⁾ A. SIMON u. F. FEHÉR, Z. Elektrochem. **41**, 290 (1935).

⁶⁾ A. SIMON u. M. MARCHAND, Z. anorg. Chem. **262**, 291 (1950).

⁷⁾ H. WAGNER, Diplomarbeit, TH Dresden 1958.

⁸⁾ H. RICHTER, Dissertation, TH Dresden 1958.

⁹⁾ A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 369 (1939).

¹⁰⁾ Dr. N. SHEPPARD, Disc. Farad. Soc. **9**, 322 (1950).

¹¹⁾ A. R. PHILPOTTS u. W. THAIN, Analyt. Chem. **24**, 638 (1952).

Es wurden in diesem Rahmen die folgenden Verbindungen dargestellt und spektroskopisch untersucht:

Di-tert.-Butylperoxyd	—	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$
Trimethylsilyl-tert.-Butylperoxyd	—	$(\text{CH}_3)_3\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$
Hexamethyldisilylperoxyd	—	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOOSi}(\text{CH}_3)_3$
Hexaäthylidisilylperoxyd	—	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Versuche, als weiteres Glied der Reihe (2) Hexaphenyldisilylperoxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ darzustellen, mißlingen. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß sich an Stelle des gewünschten Produktes wahrscheinlich Triphenylsilylhydroperoxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOOH}$ gebildet hat. Bei Darstellungsversuchen von Hexachlordisilylperoxyd $\text{Cl}_3\text{SiOOSiCl}_3$ trat eine heftige Explosion ein, die zum Abbruch der weiteren Arbeiten an dieser Verbindung Anlaß gab.

2. Spektren und Frequenzzuordnung

In Tab. 1 sind die gemessenen RAMAN-Frequenzen für die einzelnen Substanzen zusammengestellt, anschließend werden ihre IR-Spektren wiedergegeben (Abb. 1—4).

Tabelle 1
Zusammenstellung der vermessenen RAMAN-Spektren

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOOSi}(\text{CH}_3)_3$:	146 (7); 614 (10 b); 1259 (2);	184 (7); 699 (4 d); 1415 (2);	216 (6); 768 (6); 2783 (10);	248 (5); 847 (6 d); 2904 (10 b);	298 (2 d); 944 (7); 2966 (10 b).
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOOC}(\text{CH}_3)_3$:	150 (6); 353 (6 d); 618 (10); 910 (10 b); 1368 (0); 2906 (10);	194 (9 b); 468 (0); 694 (6); 1001 (3); 1413 (6); 2935 (3);	252 (5); 498 (8); 750 (10); 1032 (3); 1453 (9); 2975 (10 b).	288 (4 d); 527 (0); 784 (4); 1198 (3); 2714 (2);	310 (0); 563 (0); 841 (10); 1254 (8 b); 2828 (2);
$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$:	178 (0); 775 (8); 1275 (2 d);	246 (5); 866 (8); 1456 (8);	292 (5); 909 (8); 2932 (10);	348 (1); 1036 (0); 2985 (10).	516 (8); 1215 (2 d);
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$:	146 (5); 1017 (3); 2783 (9);	174 (5); 1239 (4); 2880 (10);	311 (2); 1419 (3); 2914 (5);	576 (7); 1467 (6); 2939 (1);	918 (7); 2737 (0); 2961 (8).

Das hier angegebene RAMAN-Spektrum des Di-tert. Butylperoxyds stimmt nicht vollkommen überein mit den Angaben von MESCHTSCHERJAKOW u. a.¹²⁾. Diese Autoren registrieren schwache Frequenzen bei

¹²⁾ A. P. MESCHTSCHERJAKOW, M. I. BUTAJEW u. A. D. MATREJEW, *Iszwestija Akad. Nauk SSSR Otdeljenije chim. Nauk*, 1955, Nr. 4, S. 742.

Die IR-Spektren

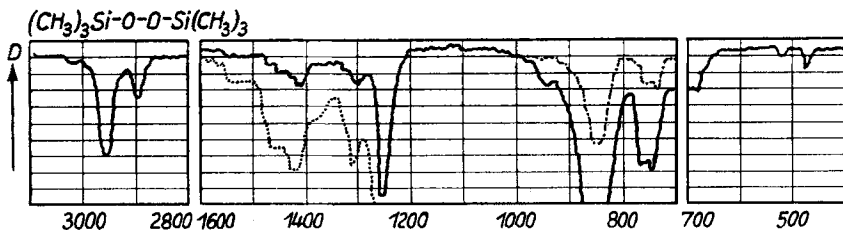


Abb. 1. — in Substanz, KBr-Küvette 0,02; - - - - in Substanz, KBr-Scheiben, kapillar; in Substanz, KBr-Küvette 0,04

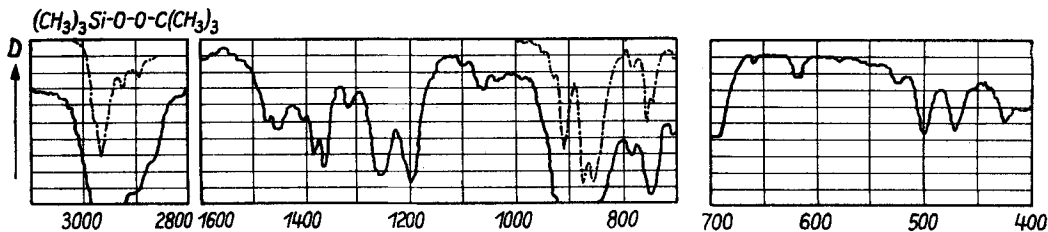


Abb. 2. — in Substanz, KBr-Küvette 0,04; - - - - 5proz. in CS_2 , KBr-Küvette 0,1

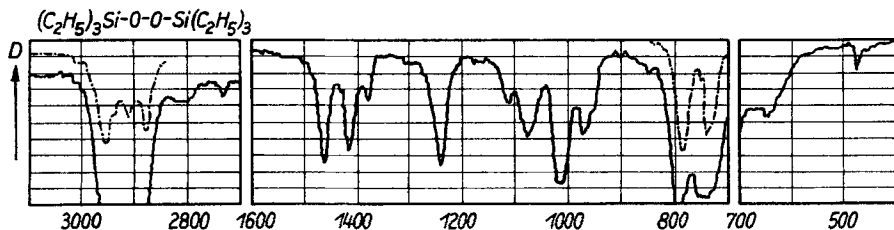


Abb. 3. — in Substanz, KBr-Küvette 0,02; - - - - in Substanz, KBr-Scheiben, kapillar

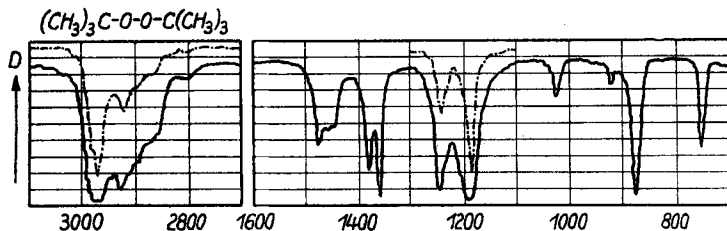


Abb. 4. — in Substanz, KBr-Küvette 0,02; - - - - 5proz. in CCl_4 , KBr-Küvette 0,1

904 cm^{-1} und 926 cm^{-1} , während bei den vorliegenden Untersuchungen eine starke Linie bei 909 cm^{-1} auftritt. Zur Klärung dieser Unsicherheit wurde die Substanz mehrfach dargestellt und sorgfältig fraktioniert. Die physikalischen Daten zeigten gute Übereinstimmung mit den Werten von TOBOLSKY und MESROBIAN¹³⁾ (s. Tab. 9). Das IR-Spektrum des Di-tert.-Butylperoxyds wies nicht die geringste Abweichung von denen anderer Bearbeiter^{14–16)} auf. Diese Tatsachen sprechen dafür, daß es sich bei dem hier untersuchten Präparat um reines Di-tert.-Butylperoxyd handeln muß.

Bei der Zuordnung der Frequenzen zu den einzelnen Schwingungsformen wurden jeweils Vergleichssubstanzen herangezogen, die die Gruppierung R_3X — mit dem jeweils entsprechenden Peroxyd R_3XOOXR_3 gemeinsam haben, um durch Aussonderung der Frequenzen des R_3X -Gerüstes die Schwingungen der XOOX-Brücke isolieren zu können.

Zu dieser Betrachtungsweise veranlaßte die Tatsache, daß die Frequenzen der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppierung beim Übergang vom Trimethylsilanol $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ über das Hexamethyldisiloxan $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ zum Hexamethyldisilylperoxyd $(\text{CH}_3)_3\text{SiOOSi}(\text{CH}_3)_3$ nahezu lagekonstant bleiben (s. Tab. 2). Daraus kann geschlossen werden, daß die Schwingungen der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe mit den übrigen Schwingungen des Moleküls praktisch nicht koppeln. H. KRIEGSMANN¹⁷⁾ 18) betrachtete auf Grund dieser Tatsache bei seinen spektroskopischen Untersuchungen an Silylverbindungen die Trimethylsilylgruppe als Einheit und konnte bei seinen Berechnungen das Hexamethyldisiloxan $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ durch das Dreimassenmodell — SiOSi — ersetzen. Unter diesen Voraussetzungen konnte er befriedigende Aussagen über die Struktur und die Bindungsverhältnisse im Hexamethyldisiloxan machen.

Führt man die Analyse der Spektren der einzelnen oben angegebenen Verbindungen unter diesen Gesichtspunkten durch, so zeigt sich, daß in allen Fällen nicht die geforderte Anzahl von Frequenzen für das XOOX-Gerüst vorhanden ist. Nach den Auswahlregeln ergeben sich für das Viermassenmodell $\text{X}'\text{OOX}'$ (da $\text{X}—\text{R}_3$ als Einheit betrachtet wird) je nach der Struktur (gestreckt oder gewinkelt [Sessel-Wannenform]) fünf bzw. sechs Schwingungen.

¹³⁾ A. V. TOBOLSKY u. R. B. MESROBIAN, „Organic Peroxydes“, S. 20.

¹⁴⁾ O. D. SHREVE u. R. HEETHER, *Analyt. Chem.* **23**, 282 (1951).

¹⁵⁾ H. A. BENT u. BRYCE CRAWFORD, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1793 (1957).

¹⁶⁾ P. HOLLIDAY, *Collection of Courtaulds, Ltd. Coventry.*

¹⁷⁾ H. KRIEGSMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **294**, 113 (1958).

¹⁸⁾ H. KRIEGSMANN, *Z. Elektrochem.* **61**, 1088 (1957).

- 1 symmetrische O—O-Valenzschwingung
- 1 symmetrische X—O-Valenzschwingung
- 1 symmetrische X—O-Deformationsschwingung
- 1 antisymmetrische X—O-Valenzschwingung
- 1 antisymmetrische X—O-Deformationsschwingung
- 1 Drillschwingung um die O—O-Achse.

Man muß annehmen, daß die X—O-Valenzschwingungen mit anderen Schwingungen des Moleküls zusammenfallen. Das ist vor allem darauf zurückzuführen, daß in dem Bereich, in welchem die XOOX-Gerüstschwingungen der hier behandelten Verbindungen zu erwarten sind, sehr viele charakteristische Frequenzen der R_3X -Gruppierung, im vorliegenden Falle also der SiC_3 - und der CC_3 -Gruppe, erscheinen. Eine Überlagerung zweier Schwingungen ist durchaus denkbar, da infolge der geringen Kopplung zwischen den tertiären Gruppen und dem Molekülrest nicht zu erwarten ist, daß sich Schwingungen beider Systeme, wenn sie mit gleicher Frequenz ausgeführt werden, gegenseitig beeinflussen, d. h. es wird zu keiner Resonanzaufspaltung kommen, wenn zwei Schwingungen gleicher Gattung aber verschiedener Schwingungssysteme, in diesem Falle des XC_3 - und XOOX-Schwingungssystems, aufeinanderfallen.

Aus den Tab. 2—7 geht die hier durchgeführte Zuordnung der Spektren der einzelnen Verbindungen hervor. Die Tab. 2, 4 und 6 zeigen die Aussonderung der R_3X -Frequenzen mit Hilfe von Vergleichssubstanzen

Tabelle 2

	Hexamethyl- disilylperoxyd		Hexamethyl- disiloxan ¹⁸⁾		Trimethylsilanol ¹⁷⁾	
	R	IR	R	IR	R	IR
$\delta_s SiC_3$	216 (6)		219 (6)		208 (5b)	
$\delta_{as} SiC_3$	248 (5)		255 (6)		248 (1)	
$\nu_s SiC_3$	614 (10)	610 ss	660 (9)	620 m	614 (8)	620 m
$\nu_{as} SiC_3$	689 (4)	695 m	688 (2)	688 m	687 (3b)	691 st
$\rho_s Si(CH_3)_3$	764 (6)	768 st	752 (4)	756 m	748 (1)	760 st
$\rho_{as} Si(CH_3)_3$	847 (6d)	845 st	840 (5d)	823 m	836 (1d)	845 sst
			892 (4)	843 st		885 sst
$\delta_s CH_3$	1259 (2)	1254 sst	1258 (5d)	1252 st	1260 (1d)	1253 sst 1265 st
$\delta_{as} CH_3$	1415 (2)	1412 ss 1446 ss	1410 (6) 1443 (0)	1410 m 1441 s	1408 (3d)	1408 s 1418 m 1445 s
$\nu_s CH_3$	2903 (10)	2898 m	2900 (10)	2899 m	2904 (9)	2905 m
$\nu_{as} CH_3$	2966 (10)	2956 st	2961 (10b)	2959 st	2962 (8)	2961 sst

Tabelle 3

	Hexamethyl- disilylperoxyd		Hexamethyl- disiloxan ¹⁸⁾		Trimethylsilanol ¹⁷⁾	
	R	IR	R	IR	R	IR
ν_s SiO	768	768	519 (10)	522 (s)	787 (1)	785 (st)
ν_{as} SiO	1259	1254		1055 (sst)		
δ_s SiO	146 (7)		180 (8b)		287 (2d)	
δ_{as} SiO	184 (7)		190 (8b)		339 (0)	
ν_s OO	944 (7)	945 (ss)				

Tabelle 4

		ν_s CC ₃	ν_{as} CC ₃	δ_s CC ₃	δ_{as} CC ₃
(CH ₃) ₃ COH ¹⁹⁾	R	748 (8)	910 (b)	430 (0) p	471 (2) dp
	IR	750 (m)	918 (sst)		
(CH ₃) ₃ CCl ¹⁹⁾	R	812 (7) p	925 (3) dp	372 (7) p	404 (2) dp
	IR				
(CH ₃) ₃ CBr ¹⁹⁾	R	805 (5) p	932 (1) dp	303 (10) p	399 (2) dp
	IR				
(CH ₃) ₃ COC(CH ₃) ₃ ²⁰⁾	R	701 (9) p	902 (5) dp	369 (1)	424 (1)
	IR				
(CH ₃) ₃ COOC(CH ₃) ₃	R	775 (8)	866 (8)	348 (1)	516 (6)
	IR	755 (s)	881 (st)		

Tabelle 5

	(CH ₃) ₃ COOC(CH ₃) ₃		(CH ₃) ₃ COH ¹⁹⁾		(CH ₃) ₃ COC(CH ₃) ₃ ²⁰⁾
	R	IR	R	IR	R
ν_s CO	866 (8)	881 (st)	1017 (2)	1025 (s)	841 (7)
ν_{as} CO	1036 (0)	1027 (s)			1026 (2)
δ_s CO	246 (5)		342 (b)		298 (3b)
δ_{as} CO	292 (5)				327 (1)
ν_s OO	909 (8)	920 (ss)			

aus der Literatur und in den Tab. 3, 5 und 7 sind die nach Isolierung der obigen Frequenzen jeweils resultierenden Gerüstschwingungen zusammengestellt.

Größere Schwierigkeiten traten auf bei der Analyse des Spektrums des Di-tert.-Butylperoxyds.

¹⁹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN: Springer-Verlag 1951 (6. Aufl.) Atom- und Molekularphysik, 2. Teil, Molekeln I, S. 264.

²⁰⁾ Katalog d. Am. Petr. Inst. Research, Projekt No. 44, Serial No. 69.

Tabelle 6

	$(C_2H_5)_3SiOOSi(C_2H_5)_3$		$(C_2H_5)_3SiOH$ ^{21) 22)}		$(C_2H_5)_3SiCl$ ²³⁾
	R	IR	R	IR	R
δSiC_3	174 (1) 311 (0)		253 (1d) 303 (3d)		221 (5b) 295 (4b) 345 (2b)
$\nu_s SiC_3$	576 (7)	585 ss	582 (8)		592 (4b)
$\nu_{as} SiC_3$		675 m	681 (2d)		
ρSiC_3	762 (5)	740 st 795 sst	738 (3d) 842 (1d)	741 sst 834 sst	739 (3b)
νCC	978 (3) 1017 (3)	973 m 1015 sst 1080 st	974 (6b) 1010 (6b)	969 m 1011 st 1073 st	979 (4b) 1013 (4b)
δC_2H_5	1239 (4) 1419 (3) 1467 (5)	1240 st 1380 m 1415 st 1463 st	1237 (4b) 1381 (1) 1415 (7) 1467 (9)	1239 st 1379 s 1415 m 1461 m	1241 (2b) 1309 (6b) 1359 (6b) 1404 (5b) 1460 (8b)
νC_2H_5	2880 (10) 2914 (5) 2939 (1) 2961 (8)	2875 sst 2909 sst 2935 sst 2950 sst	2882 (9b) 2912 (8) 2961 (9)	2881 sst 2914 sst 2942 sst 2959 sst	2870 (10b) 2909 (9b) 2960 (8b)

Tabelle 7

δSiO	νSiO	νOO
146 cm^{-1} 174 cm^{-1}	sym.: 762 cm^{-1} antisym.: 1240 cm^{-1}	918 cm^{-1}

Obwohl sich schon verschiedene Bearbeiter damit beschäftigt haben ^{12) 14) 15)}, sind sie über Teilzuordnungen nicht hinausgekommen, und die bisherigen Ergebnisse sind nicht sehr befriedigend.

PHILPOTTS und THAIN ¹¹⁾ weisen auf die Schwierigkeit der Spektrenanalyse des Di-tert.-Butylperoxyds hin, indem sie an Hand von Ver-

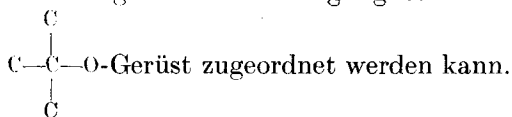
gleichsmaterial zeigen, daß alle Verbindungen mit einer $C-C-O$ -Gruppierung im Gebiet zwischen 800 und 900 cm^{-1} absorbieren und daß deshalb

²¹⁾ M. WEIST, Dissertation, Leipzig 1953.

²²⁾ L. SAVIDAN, Mémoires présentés à la Société Eliequé 7, 411 (1953).

²³⁾ H. MURATA, J. chem. Physics 18, 1308 (1950).

in Peroxyden mit tertiären C-Atomen eine Frequenz in diesem Gebiet mit der gleichen Berechtigung sowohl der O—O-Brücke als auch dem



Die in der Tab. 5 angegebene Deutung wird jedoch gestützt durch die Tatsachen, daß symmetrische Schwingungen in der Regel im RAMAN-Effekt stärker auftreten, antisymmetrische dagegen stärker im IR-Spektrum und die symmetrischen Schwingungen in der Frequenz im allgemeinen niedriger liegen als die entsprechenden antisymmetrischen.

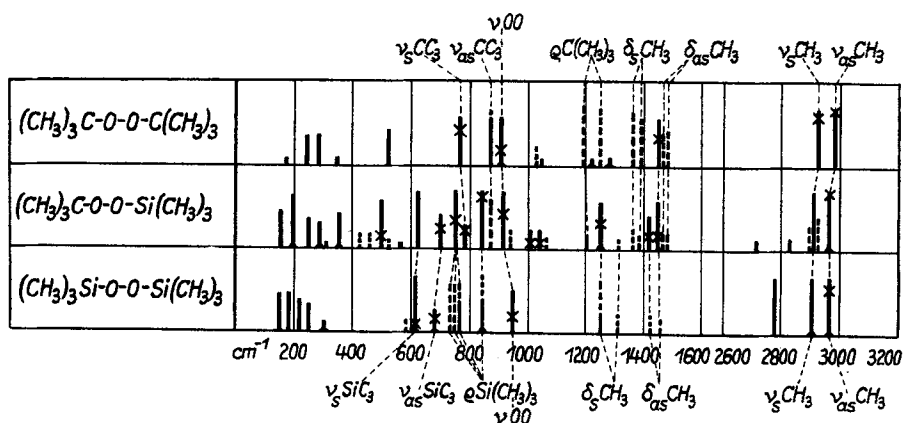


Abb. 5. Vergleich der Schwingungsspektren beim Übergang von $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiOOSi}(\text{CH}_3)_3$. RAMAN-Linien sind durch ausgezogene Striche, IR-Frequenzen gestrichelt dargestellt. Ein Zusammenfallen schwacher IR-Banden mit starken RAMAN-Linien ist durch ein Kreuz auf der RAMAN-Linie vermerkt

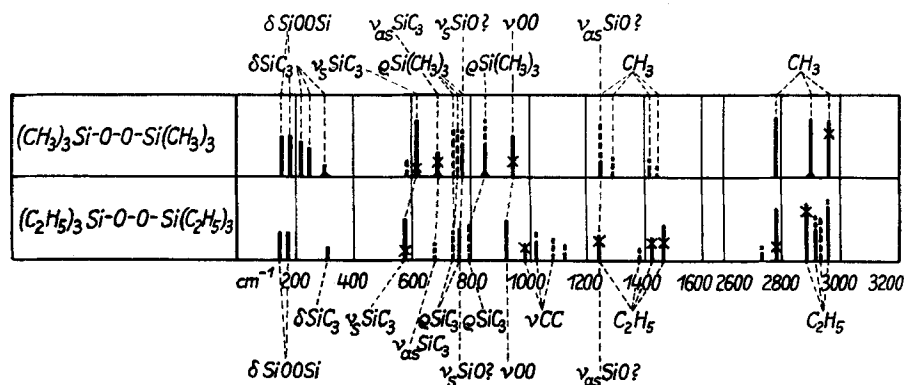


Abb. 6. Vergleich der Schwingungsspektren vom Typ $\text{R}_3\text{SiOOSiR}_3$

Das Spektrum des Trimethylsilyl-tert.-Butylperoxyds läßt sich fast vollkommen aus denen des Hexamethyldisilylperoxyds und des Di-tert.-Butylperoxyds aufbauen, es verhält sich also spektroskopisch wie ein Gemisch aus beiden. Eine Gegenüberstellung der drei Spektren zeigt Abb. 5.

In der Abb. 6 wird das Spektrum des Hexaäthyldisilylperoxyds mit dem des Hexamethyldisilylperoxyds verglichen.

3. Diskussion

In einer zusammenfassenden Auswertung des hier zur Verfügung stehenden Spektrenmaterials lassen sich trotz der auftretenden Schwierigkeiten verschiedene Zusammenhänge erkennen und dadurch auch einige Aussagen über die Struktur der Verbindungen des Typs R_3XOOXR_3 (X:C oder Si) machen.

Beim Vergleich der Si—O-Valenzfrequenzen des Hexamethyldisiloxans mit denen des Hexamethyldisilylperoxyds ist ein starker Anstieg in dieser Richtung zu verzeichnen. Gleichzeitig sinkt die symmetrische SiC_3 -Valenzfrequenz etwas ab. Eine analoge Erscheinung tritt beim Übergang von Pyrosulfaten zu Peroxydisulfaten⁸⁾ und von Pyrophosphaten zu Peroxydiphosphaten⁸⁾ auf (s. Tab. 8). Beim Ersatz des

Tabelle 8

	$\nu_s SiO \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{as} SiO \text{ cm}^{-1}$	$\nu_s SiC_3 \text{ cm}^{-1}$
$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$	522	1055	660
$(CH_3)_3SiOOSi(CH_3)_3$	768	1254	614
	$\nu_s SO \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{as} SO \text{ cm}^{-1}$	$\nu_s S=O \text{ cm}^{-1}$
S_2O_7''	754	820	1108
S_2O_8''	834	1026	1090
	$\nu_s PO \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{as} PO \text{ cm}^{-1}$	$\nu_s P=O \text{ cm}^{-1}$
P_2O_7''''	723	920	1018
P_2O_8''''	783	980	1008

Sauerstoffs durch die Peroxybrücke wird also in diesen Fällen die Si—O-, P—O- und S—O-Bindung verstärkt. Dieser Effekt erfolgt wahrscheinlich auf Kosten der PO- und SO-Mehrfachbindungen in den PO_3 - und SO_3 -Gruppierungen bzw. der Si—C-Bindung in der SiC_3 -Gruppe. Die dabei resultierende Bindungsschwächung ist allerdings wesentlich geringer. Das ist aber verständlich, wenn man berücksichtigt, daß sie sich praktisch auf drei Komponenten verteilt.

Mit der Auswertung des Spektrums des *tert.*-Butyl-Trimethylsilylperoxyds erhält die bisher geführte Zuordnung der Frequenz zwischen 909 cm^{-1} und 944 cm^{-1} zur O—O-Valenzschwingung eine größere Sicherheit. Im Gegensatz zu den Spektren der anderen besprochenen Peroxyde tritt hier sowohl im RAMAN- als auch im IR-Spektrum eine Frequenz bei 910 cm^{-1} stark auf. Das ist verständlich, weil infolge der verschiedenen Massen der Trimethylsilyl- und der *tert.*-Butylgruppe die Bewegung der beiden Sauerstoffatome gegeneinander in diesem Falle mit einer größeren Änderung des Dipolmoments verbunden ist, als bei den symmetrischen Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOOSi}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Eine Änderung des Dipolmoments während des Schwingungsvorganges ist aber mit einer Absorption im IR-Spektrum verbunden.

Vergleicht man die Lage der O—O-Valenzschwingung in dieser Reihe mit der im Wasserstoffperoxyd, so ist der dabei auftretende Frequenzanstieg von 877 cm^{-1} (H_2O_2) auf 910 cm^{-1} ($(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$) und sogar 940 cm^{-1} ($(\text{CH}_3)_3\text{SiOOSi}(\text{CH}_3)_3$) zunächst unverständlich. SIMON, JENTZSCH und MENZEL²⁴⁾ haben nun aber bei Arbeiten über das Cumylhydroperoxyd ähnliche Beobachtungen gemacht, als sie die Spektren der neutralen Verbindungen und ihrer Alkalisalze untersuchten. Während beim Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung eine Erniedrigung der O—O-Valenzfrequenz um etwa 30 cm^{-1} auftritt, was einer Bindungsschwächung von etwa 4 kcal entspricht, bleibt die O—O-Frequenz im Cumylhydroperoxydion unverändert gegenüber der im Cumylhydroperoxyd. Dieser Effekt wird von den genannten Autoren folgendermaßen gedeutet: Die O—O-Bindung im Wasserstoffperoxyd ist infolge der gegenseitigen Abstoßung der negativen Enden der beiden Molekülhälften geschwächt. Bei der Salzbildung wird diese Wirkung noch verstärkt durch die Abdissoziation des Protons, die O—O-Frequenz sinkt demzufolge ab. Umgekehrt wird durch die homöopolare Bindung des Sauerstoffs an den Arylrest die negativierende Wirkung des Wasserstoffs aufgehoben, die Abstoßung zwischen den beiden Molekülhälften vermindert und damit die O—O-Bindung verstärkt. Durch diesen Effekt wird die bei der Salzbildung auftretende Frequenzerniedrigung kompensiert.

Bei den hier besprochenen Verbindungen sind die beiden H-Atome des Wasserstoffperoxyds nun durch *tert.*-Butyl- oder Trimethylsilylgruppen substituiert, die weniger polar mit dem Sauerstoff verbunden sind, so daß die abstoßende Wirkung der Sauerstoffatome aufeinander geringer ist als im Wasserstoffperoxyd. Demzufolge wird die O—O-

²⁴⁾ A. SIMON, B. JENTZSCH u. I. MENZEL, Chem. Ber. **90**, 1023 (1957).

Bindung verstärkt, wodurch die beobachtete Frequenzerhöhung auftritt. Im Falle des Di-tert.-Butylperoxydes beträgt diese Erhöhung etwa 30 cm^{-1} , bei der entsprechenden Siliciumverbindung 60 cm^{-1} . Die zusätzliche Erhöhung der O—O-Frequenz um 30 cm^{-1} beim Übergang vom Alkyl- zum entsprechenden Silylperoxyd läßt sich vielleicht auf folgende Ursache zurückführen: Es ist bekannt, daß die Elemente der zweiten Achterperiode im Gegensatz zu denen der ersten die Elektronenkonfiguration eines Dodezetts anstreben. Danach wird das Siliciumatom in einer Gruppierung $\text{R}_3\text{Si}-\ddot{\text{O}}-$ über das Elektronenpaar der Si—O-Bindung hinaus die freien Elektronenpaare des Peroxydsauerstoffs mit in Anspruch nehmen. Bei den Alkylperoxyden dagegen ist eine Inanspruchnahme der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs nicht zu erwarten, weil für den Kohlenstoff als Element der ersten Achterperiode die Oktettregel gilt. Im Falle der Silylperoxyde ist demzufolge mit einer Erhöhung des Bindungsgrades der Si—O-Bindung zu rechnen. Eine Stütze für diese Annahme bildet die Tatsache, daß H. SIEBERT²⁵⁾ für die Si—O-Bindung im Silication mit Hilfe von Kraftkonstanten, die aus spektroskopischen Daten gewonnen wurden, einen Bindungsgrad von 1,19 ableitet. Auf gleiche Weise fand H. KRIEGSMANN¹⁸⁾ für die Si—O-Bindung im Hexamethyldisiloxan einen Bindungsgrad von 1,25.

Es wäre nun denkbar, daß im Silylperoxyd durch die Verschiebung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs zum Siliciumatom hin der elektronegative Charakter der beiden Sauerstoffatome noch mehr geschwächt wird als beim Alkylperoxyd. Demzufolge wird ihre gegenseitige abstoßende Wirkung erniedrigt und die O—O-Valenzfrequenz erhöht.

Die bisherigen Betrachtungen haben gezeigt, daß es auf Grund des vorhandenen Spektrenmaterials nicht möglich ist, exakte Aussagen über die Struktur der Verbindungen $\text{R}_3\text{SiOOSiR}_3$ zu machen. Aus der Tatsache, daß die O—O-Valenzschwingung im Hexamethyldisilylperoxyd sowohl RAMAN- als auch IR-aktiv ist, könnte man allerdings ableiten, daß in diesem Falle kein Alternativverbot gelten kann, womit die beiden symmetrischen Konfigurationen (C_{2h} , $\text{D}_{\infty h}$) für die Struktur dieser Verbindung ausgeschlossen werden. Es ist ohne weiteres möglich, daß auch im Hexaäthyldisilylperoxyd eine sehr schwache O—O-Frequenz im IR-Spektrum auftritt, die aber im Untergrund der breiten C—C-Bande (max. 970 cm^{-1}) verschwindet.

Unter dieser Voraussetzung kann man annehmen, daß die Moleküle der allgemeinen Formel $\text{R}_3\text{SiOOSiR}_3$ bzw. R_3COOCR_3 wahrscheinlich

²⁵⁾ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 225 (1954).

gewinkelte Struktur besitzen. Dabei könnten sie entweder wannenförmig gebaut sein oder eine solche Form haben, bei welcher der eine Arm aus der Ebene des SiOOSi- bzw. COOC-Gerüsts um einen bestimmten Winkel herausgedreht ist⁵⁾. Diese letzte Konfiguration (C₂) ist aus sterischen Gründen die wahrscheinlichere, da in diesem Falle eine gegenseitige Behinderung der Methylgruppen an den beiden Siliciumatomen in geringerem Maße auftreten wird als dann, wenn die Siliciumatome in einer Ebene liegen.

Es ist nun interessant, daß ROGERS und CAMPBELL²⁶⁾ und LOBUNEZ, RITTENHOUSE und MILLER²⁷⁾ zu ähnlichen Aussagen über die Struktur des Di-tert.-Butylperoxyds kamen, als sie versuchten, mit Hilfe der elektrischen Momente verschiedener organischer Peroxyde deren Molekülbau aufzuklären. Sie gelangten dabei zu folgendem Ergebnis: Im Gegensatz zu tert.-Butylhydroperoxyd, das die gleiche Struktur wie Wasserstoffperoxyd besitzt, ist im Di-tert.-Butylperoxyd der Winkel zwischen den beiden Molekülebenen größer (125°; H₂O₂: 100°), was sie auf sterische Behinderung der beiden tert.-Butylgruppen zurückführen. Freie Drehbarkeit um die O—O-Achse als auch cis- und trans-Konfiguration können auf Grund ihrer Ergebnisse ausgeschlossen werden. Die Aussagen dieser Autoren über die Struktur des Di-tert.-Butylperoxyds stehen also in gutem Einklang mit den aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit abgeleiteten Vorstellungen über die Konstitution dieser Verbindung. Diese Tatsache rechtfertigt die bei der Deutung der vorliegenden Versuchsergebnisse durchgeführten vereinfachenden Annahmen und bildet damit gleichzeitig eine Stütze für die oben entwickelte Struktur der Verbindungen des allgemeinen Typus R₃SiOOSiR₃ bzw. R₃COOCR₃.

4. Experimenteller Teil

Di-tert.-Butylperoxyd

Die Darstellung des Präparates erfolgte durch Umsetzung von Wasserstoffperoxyd mit tert.-Butylalkohol in schwefelsaurer Lösung bei 0—5° C¹²⁾²⁸⁾.

Zu 70proz. Schwefelsäure (140 g) wurden unter Rühren bei 0—5° C tert.-Butanol (74 g) und anschließend 27proz. Wasserstoffperoxyd (126 g) zugegeben. Die Mischung blieb über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, wobei sich zwei Schichten ausbildeten. Die organische Schicht wurde zur Abtrennung des mit entstandenen tert.-Butylhydroperoxyds mit 50proz. KOH bei niedriger Temperatur (10—15° C) extrahiert. Der Rückstand

²⁶⁾ M. T. ROGERS u. T. W. CAMPBELL, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4742 (1952).

²⁷⁾ W. LOBUNEZ, J. R. RITTENHOUSE u. J. G. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3505 (1958).

²⁸⁾ N. A. MILAS u. D. SURGENOR, J. Amer. chem. Soc. **68**, 205 (1946).

stellt Di-tert.-Butylperoxyd dar, das nach Waschen mit Wasser und Trocknen über eine mit RASCHIG-Ringen gefüllte Kolonne destilliert wurde. In Tab. 9 sind physikalische Daten und Analysenwerte dieser Substanz denen anderer Bearbeiter gegenübergestellt.

Tabelle 9

	I ¹³⁾	II ¹²⁾	III ²⁸⁾	Eigene Werte	Theorie
Kp. °C mm Hg	111/760	13—15/20	12—13/20	30/41	
M	146,22	146,22		140	146,22
n_D^{20}	1,3890	1,3910	1,3872	1,3891	
d_4^{20}	0,7940	0,7970	0,7930		
% O akt.				10,5	10,95

Hexamethyldisilylperoxyd

Dieses Präparat wurde aus Trimethylchlorsilan und 100proz. Wasserstoffperoxyd hergestellt.

Die Darstellung des 100proz. Wasserstoffperoxyds erfolgte aus handelsüblichem Perhydrol, das einer Konzentrierung durch Vakuumdestillation²⁹⁾ ³⁰⁾ und anschließendem Ausfrieren unter Luftabschluß⁵⁾ ²⁹⁾ ³⁰⁾ unterworfen wurde.

Zur Synthese des Trimethylchlorsilans gelangte ein von SOMMER, KERR und WHITMORE²¹⁾ angegebenes Verfahren zur Anwendung, bei dem eine Lösung von Hexamethyldisiloxan in konz. Schwefelsäure mit Ammoniumchlorid umgesetzt wird.

Die Synthese des Endproduktes erfolgt nach HAHN und METZINGER¹⁾. Zu einem Gemisch aus Pyridin (39,5), 99,5proz. Wasserstoffperoxyd (8,5) und 400 cm³ absolutem Äther wurde bei 0° C unter Rühren eine Lösung von Trimethylchlorsilan (54,3) in 70 cm³ absolutem Äther zusetzt. Es schied sich dabei ein weißer Niederschlag von Pyridinhydrochlorid aus. Nachdem das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden war, wurde das Salz sehr schnell über eine G 4-Fritte abgesaugt, die Lösung vom Äther befreit und sorgfältig mehrere Male über eine Vigreuxkolonne im Vakuum fraktioniert.

In Tab. 10 sind die zur Charakterisierung des Präparates herangezogenen Werte denen von HAHN und METZINGER gegenübergestellt.

Tabelle 10

	I ¹⁾	Eigene Werte	Theorie
Kp.	38° C/30 mm	36° C/30 mm	
M	179	175	178,32
n_D^{20}	1,3969	1,3970	
% O akt.	8,95	8,96	8,97

²⁹⁾ G. KRATZSCH, Diplomarbeit, TH Dresden 1938.

³⁰⁾ H. KRIEGSMANN, Diplomarbeit, TH Dresden 1952.

³¹⁾ L. H. SOMMER, G. T. KERR, T. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **70**, 445 (1948).

Trimethylsilyl-tert.-Butylperoxyd

Zur Darstellung dieses Präparates kam in Analogie zum Hexamethyldisilylperoxyd das im folgenden beschriebene Verfahren zur Anwendung¹⁾.

Zu einem Gemisch aus Pyridin (31,6 g) in 400 cm³ abs. Äther und tert.-Butylhydroperoxyd (36 g) wurde bei 0° C unter Rühren eine Lösung von Trimethylchlorsilan (43,2 g) in 50 cm³ abs. Äther zur Reaktion gebracht. Nach einstündigem Stehen wurde der entstandene Niederschlag vom Pyridinhydrochlorid abgesaugt, der Äther abgedampft und der Rückstand der Vakuumdestillation über eine Vigreuxkolonne unterworfen.

Hexaäthyl-Disilylperoxyd

Das Hexaäthylidisilylperoxyd wurde analog der entsprechenden Methylverbindung aus Triäthylchlorsilan und 100proz. Wasserstoffperoxyd gewonnen.

Nach Fertigstellung dieser Arbeit erschien in einem Deutschen Bundespatent vom 22. 6. 58³²⁾ eine Mitteilung über die Darstellung dieses Präparates, welche der hier angewandten Methode weitgehendst entspricht. Weitere Literaturhinweise liegen bis auf ziemlich unvollkommene Angaben in einem amerikanischen Patent⁴⁾ nicht vor.

Die Synthese des Triäthylchlorsilans erfolgte durch Grignardierung von Diäthyl-dichlorsilan.

Zur Darstellung des Endproduktes wurde zu einem Gemisch aus 99,5proz. Wasserstoffperoxyd (7,3 g) und Pyridin (34 g) in 320 cm³ abs. Äther bei 0° C unter Rühren eine Lösung von Triäthylchlorsilan (65 g) in 60 cm³ abs. Äther zugefügt. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur, Absaugen des Pyridinhydrochlorids und Abdampfen des Äthers erfolgte die Destillation des Rückstandes im Hochvakuum über eine Vigreuxkolonne.

Physikalische Konstanten:

Kp.: 62° C/2 · 10⁻² mm n_D^{20} : 1,4362 M: 264 (theor. 262,5)

Elementaranalyse: C: 54,6% (theor. 54,90%)

 H: 11,4% (theor. 11,52%)

 Si: 21,1% (theor. 21,38%)

 O akt.: 5,46% (theor. 6,09%).

Der Gehalt an aktiven Sauerstoff liegt etwas zu niedrig. Die Elementaranalyse läßt auf Verunreinigung durch Hexaäthylidisiloxan schließen. Durch wiederholte Fraktionierung konnte keine weitere Reinigung des Hexaäthylidisilylperoxyds erreicht werden.

³²⁾ DBP 1030345, K 27685, IV b/120.

Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der TH.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1959.