

Review

ORGANOELEMENTPEROXIDE VON ELEMENTEN DER 4. HAUPTGRUPPE

DIETMAR BRANDES und ARMAND BLASCHETTE

*Lehrstuhl A und Institut für Anorganische Chemie der
 Technischen Universität, Braunschweig (Deutschland)*

(Eingegangen den 1. April 1974)

Inhalt

I.	Einleitung	2
II.	Organosiliciumperoxide	3
	A. Darstellung	3
	1. Bis(triorganylsilyl)peroxide	3
	2. (Triorganylsilyl)hydroperoxide	5
	3. Alkyl(triorganylsilyl)peroxide und Poly(alkylperoxy)silane	6
	4. Acyl(triorganylsilyl)peroxide	8
	5. Andere kovalente Silylperoxide	8
	6. Ionische Silylperoxide	9
	B. Struktur	10
	C. Thermische Stabilität und Thermolyseprodukte	11
	1. Bis(triorganylsilyl)peroxide	11
	2. (Triorganylsilyl)hydroperoxide	12
	3. Alkyl(triorganylsilyl)peroxide und Poly(alkylperoxy)silane	13
	4. Acyl(triorganylsilyl)peroxide	15
	5. Andere kovalente Silylperoxide	15
	D. Reaktionen	16
	1. Bis(triorganylsilyl)peroxide	16
	2. (Triorganylsilyl)hydroperoxide	17
	3. Alkyl(triorganylsilyl)peroxide und Poly(alkylperoxy)silane	18
	4. Acyl(triorganylsilyl)peroxide	18
	5. Andere kovalente Silylperoxide	18
	6. Silylperoxide als Polymerisationskatalysatoren	18
III.	Organogermaniumperoxide	19
	A. Darstellung	19
	1. Bis(triorganylgermyl)peroxide	19
	2. (Triorganylgermyl)hydroperoxide	19
	3. Alkyl(triorganylgermyl)peroxide und Poly(alkylperoxy)germane	20
	4. Andere Germylperoxide	21
	B. Struktur	21
	C. Thermische Stabilität und Thermolyseprodukte	21
	1. Bis(triorganylgermyl)peroxide	21
	2. (Triorganylgermyl)hydroperoxide	22
	3. Alkyl(triorganylgermyl)peroxide	22
	4. Andere Germylperoxide	23
	D. Reaktionen	23

IV.	Organozinnperoxide	24
	A. Darstellung	24
	1. Bis(triorganylstannyl)peroxide	24
	2. (Triorganylstannyl)hydroperoxide	25
	3. Alkyl(triorganylstannyl)peroxide, Poly(alkylperoxy)stannane und verwandte Peroxide	25
	4. Acyl(triorganylstannyl)peroxide	27
	5. Bildung von Organozinnperoxiden bei der Oxydation von Organozinnverbindungen mit molekularem Sauerstoff und mit Ozon	29
	B. Struktur	30
	C. Thermische Stabilität und Thermolyseprodukte	30
	1. Bis(triorganylstannyl)peroxide	30
	2. (Triorganylstannyl)hydroperoxide	31
	3. Alkyl(triorganylstannyl)peroxide, Poly(alkylperoxy)stannane und verwandte Peroxide	31
	D. Reaktionen	33
V.	Organobleiperoxide	34
	A. Darstellung	34
	1. Bis(triorganylplumbyl)peroxide	34
	2. (Triorganylplumbyl)hydroperoxide	34
	3. Alkyl(triorganylplumbyl)peroxide	35
	4. Acyl(triorganylplumbyl)peroxide	35
	B. Thermische Stabilität und Thermolyseprodukte	36
	C. Reaktionen	37
VI.	Triorganylelementperoxy-Radikale	37
VII.	Zusammenfassung und Tabellen der Organoelementperoxide	37
	Literatur	45

I. Einleitung

Unter Organoelementperoxiden der 4. Hauptgruppe werden in dieser Übersichtsarbeit Substanzen verstanden, die im Molekül als charakteristisches Konstitutionsmerkmal eine oder mehrere Atomfolgen des Typs $\equiv\text{C}-\text{E}-\text{O}-\text{O}-$ mit $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ oder Pb aufweisen. Die Anwendung eines einheitlichen Nomenklaturschemas auf die einzelnen Vertreter dieser Verbindungsklasse stösst auf Schwierigkeiten. Wir fassen sie im folgenden soweit wie möglich als Substitutionsprodukte des Wasserstoffperoxids auf und bezeichnen die monosubstituierten Derivate (XOOH) als Hydroperoxide, die symmetrisch oder unsymmetrisch disubstituierten Derivate (XOOX oder XOOY) als Peroxide. Bei einigen Verbindungen, insbesondere Polyperoxiden des Typs $\text{R}_{4-n}\text{E}(\text{OOR}')_n$ mit $n > 1$ ist es sinnvoll, von dieser Regel abzuweichen und sie als Substitutionsprodukte des entsprechenden Elementhydrids EH_4 zu benennen.

Während rein organische Peroxide seit mehr als 100 Jahren bekannt sind, stammen all Informationen über die elementhomologen Organo-silicium-, -geranium-, -zinn- und -blei-peroxide aus den letzten 20 Jahren. Abgesehen von einem Patent [49] aus dem Jahr 1954, welches die Bildung unzureichend charakterisierter Organosilylperoxide beschreibt, wurde als erste eindeutig definierte Verbindung dieser Substanzklasse das Bis(trimethylsilyl)peroxid, $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$, im Jahr 1956 von Hahn und Metzinger [98] dargestellt. Die seither zu verzeichnende Entwicklung des Gebiets, zu der sowjetische Autoren einen erheblichen Beitrag erbracht haben, ist daran zu erkennen, dass in zwei Übersichten [64, 147]

aus den Jahren 1960 bzw. 1966 lediglich 14 bzw. 46 einschlägige Literaturzitate angeführt sind gegenüber 170 in der vorliegenden Arbeit.

Es wurde eine vollständige Erfassung der Literatur bis Ende 1973 angestrebt. Veröffentlichungen, die nicht im Original zugänglich waren, sind im Literaturverzeichnis durch einen Hinweis auf das entsprechende Referat in Chemical Abstracts gekennzeichnet. Einige Aspekte des Themas sind an anderer Stelle in grösserem Zusammenhang behandelt, vor allem die Reaktionen organischer Peroxide mit metallorganischen Substraten [65, 82, 129] und die Bildung elementorganischer Peroxide durch Autoxydation oder Ozonolyse metallorganischer Verbindungen [7, 8, 65, 82, 83].

II. Organosiliciumperoxide

A. Darstellung

Von den zahlreichen Bildungsweisen für Organosiliciumperoxide, die seit ihrer erstmaligen Darstellung bekannt wurden, hat lediglich die nucleophile Substitution der Halogenatome in Organohalogensilanen durch Wasserstoffperoxid oder Alkylhydroperoxide eine breite präparative Anwendung gefunden. Alle anderen Reaktionen bleiben auf spezielle Fälle beschränkt oder sie sind ohne synthetisches Interesse.

1. Bis(triorganylsilyl)peroxide

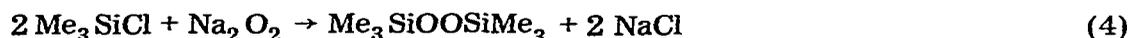
Symmetrische Disilylperoxide sind allgemein durch Umsetzung von R_3SiCl oder R_3SiBr mit Wasserstoffperoxid im Molverhältnis 2/1 in Gegenwart eines Halogenwasserstoff-Akzeptors zugänglich:



Als HX-Akzeptoren dienen bevorzugt Ammoniak oder Pyridin, seltener Triäthylamin, als Lösungsmittel in der Regel diäthyläther [37, 49, 72, 74, 80, 98, 103, 105, 107, 146, 152, 156-158, 170]. In Abwandlung dieses Verfahrens wurde Bis(triphenylsilyl)peroxid auch aus Triphenylsilylhydroperoxid und/oder Triphenylsilylamin dargestellt [80]:



Der Versuch, Bis(trimethylsilyl)peroxid gemäss der Gleichung (4) aus Natriumperoxid und Trimethylchlorsilan zu gewinnen, führte zu Schwierigkeiten bei der destillativen Abtrennung des als Nebenprodukt auftretenden Hexamethyldisiloxans [118].



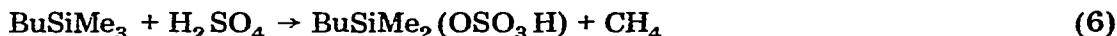
Unsymmetrische Disilylperoxide entstehen durch Kondensation von Silylhydroperoxiden mit Chlorsilanen in Gegenwart von Ammoniak [153, 156, 158]:



Allerdings ist diese Reaktion wegen der geringen Zahl hinreichend stabiler Silylhydroperoxide in ihrer Anwendungsbreite beschränkt.

Bisher konnten keine definierten polymeren Silylperoxide $[R_2SiOO]_x$ dargestellt werden. Die Umsetzung von Et_2SiF_2 oder Et_2SiCl_2 mit H_2O_2 und NH_3 führt primär zu einem polymeren Silylperoxid, das sich anschliessend partiell oder vollständig unter Bildung von Äthoxypolysiloxanen umlagert [100-102].

In einem Patent wird die Bildung nicht näher charakterisierter Disilylperoxide aus den entsprechenden Silanolen und 90% igem H_2O_2 beschrieben [49]. Unzureichend gesichert ist ferner die Bildung eines definierten Disilylperoxids bei der Reaktion von n-Butyltrimethylsilan mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid [118]:



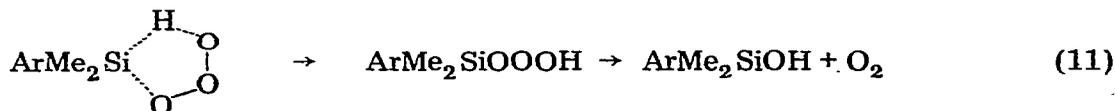
Die Informationen über die Bildung von Disilylperoxiden durch Ozonolyse von Organosilanen sind widersprüchlich. Für die IR-spektroskopisch verfolgte und angeblich zu Bis(triäthylsilyl)peroxid führende Ozonspaltung von Tetraäthylsilan bei 0° wird der folgende Mechanismus vorgeschlagen [27]:



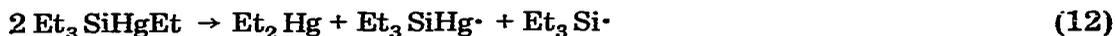
(I)

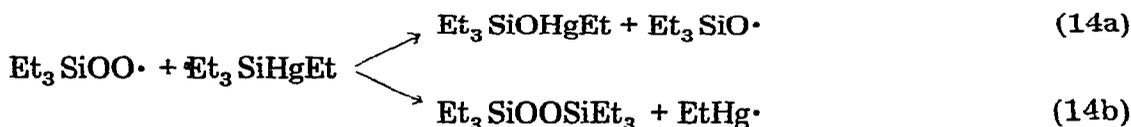


Bei der Ozonolyse von Tetraäthylsilan bei 20° isolierten andere Autoren Triäthylsilanol, nach weiterer Reaktion Oligosiloxane, jedoch keine peroxidischen Produkte [148, 149]. Aryldimethylsilane werden durch Ozon bei -78° in Dichlormethan rasch zu Silanolen oxydiert, wobei möglicherweise ein sehr instabiles Trioxid als Zwischenprodukt auftritt [117]:

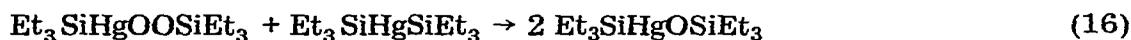
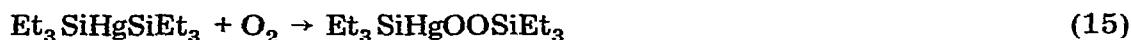


Wegen der verhältnismässig grossen Beständigkeit von Disilanen gegenüber Sauerstoff und der dadurch erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen sind bisher keine Beispiele für die Autoxydation von Disilanen zu Disilylperoxiden bekannt geworden. Bei der Autoxydation von Äthyl(triäthylsilyl)quecksilber hingegen entsteht pro Mol Substrat bis zu 0.2 Mol Bis(triäthylsilyl)peroxid [97]. Da die Hg-Verbindung langsam zu $(Et_3Si)_2Hg$ und Et_2Hg dismutiert, wird der folgende Mechanismus postuliert:





Bei der Autoxydation von reinem Bis(triäthylsilyl)quecksilber unterhalb von 0° liessen sich keine peroxidischen Reaktionsprodukte nachweisen [23, 122]. Es wird angenommen, dass das primär gebildete Peroxid sich in einer schnellen Redoxreaktion mit überschüssigem Substrat umsetzt:



In Gegenwart von Lewis-Basen wie Ammoniak oder Pyridin gelingt hingegen die Isolierung von Bis(triäthylsilyl)peroxid [22]. Bei grossem Pyridinüberschuss entstehen 0.1-0.2 Mol Peroxid pro Mol $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Hg}$. Dieser Effekt wird auf eine katalytische Wirkung der Lewis-Basen zurückgeführt:



Die Reaktion (17) ist zwar experimentell nicht belegt, es lassen sich aber vergleichbare Demercurierungen unter dem Einfluss derselben Basen beobachten [22]:



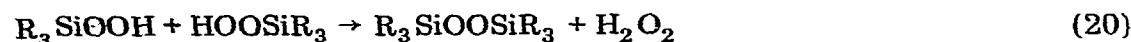
Bis(trimethylsilyl)diimin reduziert Sauerstoff bereits bei tiefen Temperaturen quantitativ zu Bis(trimethylsilyl)peroxid [154]:



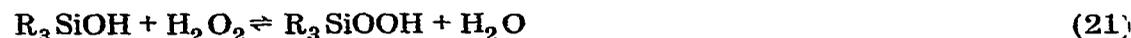
Die Umsetzung von Natriumtrimethyl- und Natriumtriphenylsilanolat mit Chlor führt nicht, wie in einem Patent beschrieben [49], zu symmetrischen Bis(silyl)peroxiden, sondern zu den entsprechenden Silylhypochloriten [70, 71].

2. (Triorganylsilyl)hydroperoxide

Die Silylhydroperoxide sind redoxinstabiler als die Bis(silyl)peroxide. Ausserdem besitzen sie ähnlich den Silanolen eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Neigung zur Selbstkondensation nach:



Aus diesen Gründen ist derzeit nur eine verhältnismässig kleine Anzahl von stabilen Vertretern bekannt. Die ersten, noch unzureichend charakterisierten Silylhydroperoxide erhielten Berry [49] durch Reaktion von Silanolen mit Wasserstoffperoxid sowie Hahn und Metzinger [98] aus Trimethylchloresilan und Wasserstoffperoxid (1/1) in Gegenwart von Pyridin:



(R = Et, Ph)



Während die direkte Umsetzung von Triorganylchlorsilanen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Ammoniak lediglich Produkte mit geringem Peroxidgehalt liefert, was auf eine basenkatalysierte Zersetzung der Peroxide zurückgeführt wird [80], hat sich ein Zweistufenverfahren besser bewährt, bei welchem das Chlorsilanzuerst in das Silylamin überführt und dieses in situ mit Wasserstoffperoxid zur Reaktion gebracht wird [72, 74, 80]:



Auf diese Weise sind die stabilen Hydroperoxide $\text{MePh}_2\text{SiOOH}$, Ph_3SiOOH , $(\text{PhCH}_2)_3\text{SiOOH}$ und $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SiOOH}$ zugänglich.

Exakte Untersuchungen über einen etwaigen Zusammenhang zwischen der Kondensationsneigung von Silylhydroperoxiden und der Natur der Silylgruppe liegen nicht vor. Vermutlich nimmt die Kondensationstendenz wie bei den entsprechenden Silanolen in der Reihenfolge $\text{Me}_3\text{SiOOH} > \text{Et}_3\text{SiOOH} > \text{Ph}_3\text{SiOOH}$ ab. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass es sich bei der in [98] beschriebenen, sehr schnellen Kondensation des Trimethylsilylhydroperoxids weniger um eine echte Substanzeigenschaft als um den Effekt einer Basenkatalyse durch geringe Mengen Pyridin handelt, die von der Darstellung nach Gl. (22) herrühren. Die Synthese von Silylhydroperoxiden in Abwesenheit basischer Kondensationsreagenzien, etwa durch Substitution einer Alkoxygruppe nach Gl. (25) wurde unseres Wissens bislang nicht versucht.



3. Alkyl(triorganylsilyl)peroxide und Poly(alkylperoxy)silane

Die nucleophile Substitution des Halogens in Halogensilanen durch die Alkylperoxygruppe eines Alkylhydroperoxids ist allgemein anwendbar:



Es sind hauptsächlich Reaktionen mit Chlorsilanen, aber auch mit Fluor- und Bromsilanen beschrieben. Als Basen werden Pyridin oder Ammoniak, seltener Triäthylamin, als Lösungsmittel Diäthyläther, Pentan oder Hexan verwendet [37, 56, 67, 84, 98, 103, 105, 128, 146, 152, 162, 170].

Jenkner [102, 103] erhielt aus EtSiF_3 , Et_2SiF_2 , $(\text{EtO})_3\text{SiF}$ sowie SiF_4 und *t*-Butylhydroperoxid in Gegenwart von Ammoniak die entsprechenden Peroxide. Ihre Eigenschaften sind nicht näher beschrieben, sie sind jedoch monomer. Die Reaktion von Dialkyl- oder Diaryl-dichlorsilanen mit *t*-Butylhydroperoxid führt zu polymeren Produkten [56].

Mit besonders guten Ausbeuten wurden Alkyl(triorganylsilyl)peroxide, beispielsweise Triphenylmethyl(triphenylsilyl)peroxid (96%) und *t*-Butyl(trimethylsilyl)peroxid (80%), aus Chlorsilanen und den wasserfreien Natriumsalzen der Alkylhydroperoxide erhalten [60]:



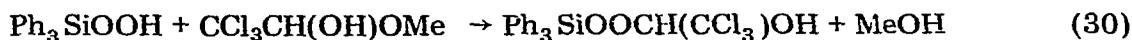
Bei der Umsetzung von Silylaminen mit Hydroperoxiden erzielte man variable Ausbeuten. Nach (28) entstand *t*-Butyl(trimethylsilyl)peroxid mit 20% Ausbeute [118], nach (29) *t*-Butyl(triäthylsilyl)peroxid mit 52% Ausbeute [125]:



Als besonders vorteilhaft empfehlen Fan und Shaw [94] die Umsetzung von Chlorsilanen mit Komplexen aus Alkylhydroperoxiden und 1,4-Diazabicycloctan (2/1). Ein Patent [90] schützt die Anwendung analoger Komplexe mit Urotropin und Triäthylendiamin zur Darstellung von Peroxiden $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_y(\text{OOR}^3)_z$ mit $\text{R}^1 = \text{H, Me, Vinyl, Allyl, } \alpha\text{-Methacryloxypropyl, Isocyanatopropyl, R}^2 = \text{Me oder Ac, R}^3 = \text{CMe}_3 \text{ oder CMe}_2\text{Ph}$ und $x = 0-3, y = 0-2, z = 1-4$, sowie des Peroxids $(\text{Me}_3\text{COO})_3\text{SiOSi}(\text{OOCMe}_3)_3$.

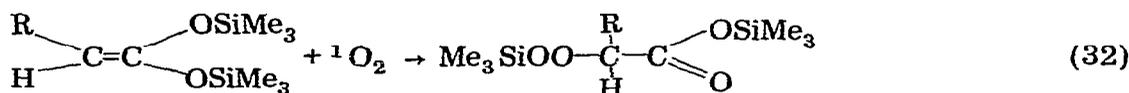
Der Austausch einer Methoxygruppe an Silicium gegen Alkylperoxygruppen ist offenbar gehemmt. Beispielsweise reagiert Me_3SiOMe nicht mit Me_3COOH [69]. Im Gegensatz dazu lassen sich Methoxygruppen an Germanium oder Zinn leicht durch H_2O_2 oder ROOH substituieren.

Die kürzlich nach Gleichung (30) [127] bzw. (31) [116] erhaltenen funktionell substituierten Peroxide bieten zweifellos interessante Synthesemöglichkeiten:



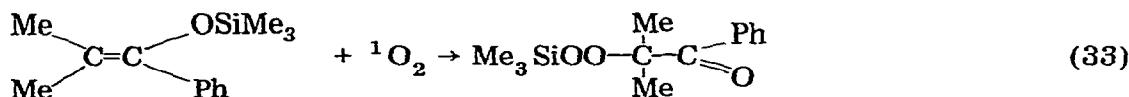
(X = Halogen, R = Alkyl oder Aryl)

Bemerkenswert ist die mit einer Silylwanderung verbundene photosensibilisierte Addition von Sauerstoff an Trimethylsilylenoläther [1, 2, 138]:



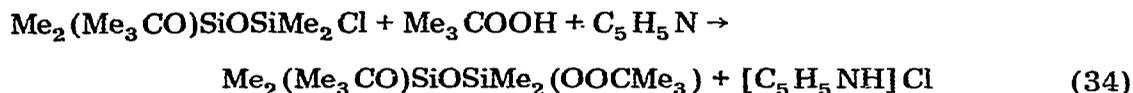
(R = Me, Adamantyl)

(II)



Durch Methanolyse von (II) liessen sich erstmalig α -Hydroperoxycarbonsäuren darstellen.

Das bislang einzige (Disiloxanyl)peroxid entsteht nach folgender Reaktion [104]:



(Disilanyl)peroxide sind unbekannt. Bei der Umsetzung von Pentamethylchlor-

disilan bzw. Tetramethyl-1,2-dichlordisilan mit t-Butylhydroperoxid entstanden nichtperoxidische Isomerisierungsprodukte mit Disiloxanstruktur [104]:

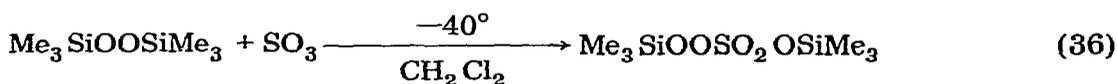


(R = Me bzw. Cl)

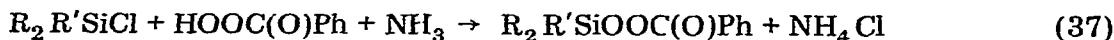
Für die Oxydation von 1,1,2,2-Tetramethyl-3,4,5,6-tetraphenyl-1,2-disila-3,5-cyclohexadien mit t-Butylhydroperoxid zum entsprechenden Disiloxan werden Übergangszustände mit der Atomfolge SiOOC formuliert [112].

4. Acyl(triorganylsilyl)peroxide

Als bislang einziger Peroxosäure(triorganylsilyl)ester konnte das bis etwa 0° beständige Bis(trimethylsilyl)peroxomonosulfat isoliert werden [53, 59, 139]:

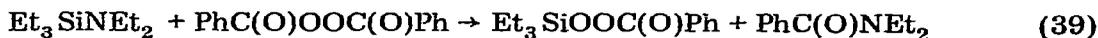


Versuche zur Darstellung von Peroxobenzoesäuresilylestern führten lediglich zu nichtperoxidischen Isomeren, die vermutlich über eine nucleophile 1,2-Umlagerung (Criegee-, Perester-umlagerung) aus den primär gebildeten Acylperoxiden entstehen [68, 69]:



(R = R' = Me; R = Me und R' = Ph)

Bei der Reaktion mit Dimethylphenylchlorsilan erfolgt die Umlagerung unter selektiver Wanderung der Phenylgruppe [69]. Ebenfalls ohne Erfolg blieb die Umsetzung von Diäthyl(triäthylsilyl)amin mit Dibenzoylperoxid [125], bei welcher neben der Peresterumlagerung in untergeordnetem Masse auch eine Zersetzung des Peroxids unter Sauerstoffabspaltung auftritt (0.04 Mol O₂ pro Mol Peroxid):



Die Reaktionen (37)/(38) und (39)/(40) wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Möglicherweise können die primär nach (37) bzw. (39) entstanden Peroxide bei tieferen Temperaturen isoliert werden.

5. Andere kovalente Silylperoxide

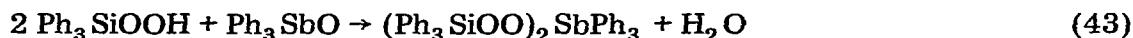
In Analogie zu Reaktion (5) wurden einige Silyl(germyl)peroxide aus Triorganylchlorsilanen und Triphenylgermylhydroperoxid erhalten [143, 153, 164]:



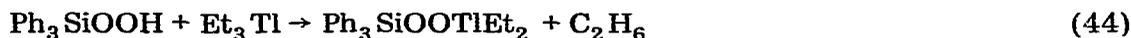
Peroxide mit einem SiOOSb-Gerüst entstehen aus Tetraphenylstiboniumhalogenid und Triphenylsilylhydroperoxid [130] bzw. aus Triphenylantimonoxid (hergestellt aus Triphenylantimon und t-Butylhydroperoxid) und Triphenylsilylhydroperoxid [124]:



(X = Cl, Br)



Dagegen gelang es nicht, Peroxide mit einer SiOOTl-Brücke zu isolieren. Aus Triäthylthallium und Triphenylsilylhydroperoxid entstand lediglich ein nicht-peroxidisches Umlagerungsprodukt [126]:



(vgl. Abschnitt III C. 4)

6. Ionische Silylperoxide

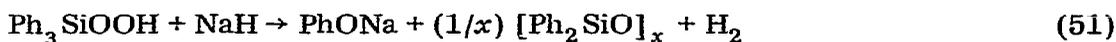
Mit Ausnahme des salzartigen Natrium(trimethylsilyl)peroxids, das nach Gl. (46) aus Bis(trimethylsilyl)peroxid und einer Natriumäthylat-Suspension in Toluol erhalten wurde [57, 58], sind weder rein anorganische Peroxosilicate noch definierte Verbindungen des Typs $R_{4-n} Si(OOM^I)_n$ in ihrer Existenz gesichert. Die als "Persilicate" bezeichneten Substanzen der Zusammensetzung $M^I_2 SiO_3 \cdot x H_2 O_2 \cdot y H_2 O$ werden im allgemeinen als Silicatperoxohydrate angesehen. Kinetische Hinweise auf die Existenz von Peroxosilicat-Spezies in $H_2 O_2$ -haltigen wässrigen Natriumsilicat-Lösungen finden sich in [50, 51].



Bei der Autoxydation von Triphenylsilyllithium in Tetrahydrofuran oder Tetrahydropyran entstehen auch bei tiefen Temperaturen Triphenylsilanol, Triphenylsilan und Hexaphenyldisilan, aber keine fassbaren Peroxide [95]. Der Reaktionsmechanismus ist unbekannt. Die Bildung des Triphenylsilans wird auf den radikalischen Zerfall von primär gebildetem Lithium(triphenylsilyl)peroxid zurückgeführt (RH = Lösungsmittel):



Während die Metallierung von Alkylhydroperoxiden mit NaH-Suspensionen, Lösungen von $NaN(SiMe_3)_2$ u. dgl. glatt zu $[ROO]Na$ verläuft, wird Triphenylsilylhydroperoxid unter diesen Bedingungen rasch und quantitativ abgebaut [60]:

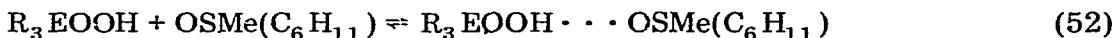


Intermediär tritt dabei ein blaues Radikal unbekannter Konstitution auf.

B. Struktur

Alle eindeutig charakterisierten Silylperoxide sind kovalente, monomere, in unpolaren organischen Lösungsmitteln gut lösliche Flüssigkeiten oder Festkörper.

Es stehen keinerlei Informationen über Strukturparameter von Silylperoxiden zur Verfügung. In Analogie zu den Siloxanen und Silanolen ist die Möglichkeit einer Ausbildung von ($p \rightarrow d$) π -Bindungsanteilen zwischen Sauerstoff und Silicium unter Aufweitung des Bindungswinkels und Verkürzung des Si—O-Bindungsabstands zu diskutieren. Die damit verbundene Verringerung der Elektronendichte an den peroxidischen Sauerstoffatomen sollte den Silylperoxiden im Vergleich zu rein organischen Peroxiden eine erhöhte Reaktivität bei nucleophilen Angriffen an der Peroxogruppe, eventuell auch eine grössere thermische Stabilität verleihen. IR-spektroskopische Aciditätsmessungen an Hydroperoxiden der 4. Hauptgruppe deuten auf die Existenz von ($p \rightarrow d$) π -Wechselwirkungen bei Silylhydroperoxiden hin. So ergab eine Analyse des Assoziationsgleichgewichts (52) die Aciditätsabfolgen $\text{R}_3\text{COOH} < \text{R}_3\text{SiOOH}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) und $\text{Me}_3\text{SiOOH} < \text{Ph}_3\text{SiOOH}$ [52]. Die Fähigkeit der Triphenylelementhydroperoxide zur Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken nimmt in der Reihenfolge $\text{Ph}_3\text{SiOOH} > \text{Ph}_3\text{GeOOH} > \text{Ph}_3\text{COOH} > \text{Ph}_3\text{SnOOH}$ ab [88].



Durch Aussonderung der R_3Si - und R_3E -Schwingungen aus den IR- und Raman-Spektren von Disilyl-, Alkyl(silyl)- und Silyl(germyl)-peroxiden wurde versucht, die Gerüstschwingungen der SiOOE-Brücke zu isolieren. Nach [146] steigt $\nu_s(\text{OO})$ von 909 für $\text{Me}_3\text{COOCMe}_3$ bzw. 910 für $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3$ auf 944 cm^{-1} für $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$ an; für letztere Verbindung wird ausserdem im Vergleich zu $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ ein starker Anstieg von $\nu(\text{SiO})$ verzeichnet. Hieraus werden Rückschlüsse auf eine Verstärkung der OO-Bindung infolge von ($p \rightarrow d$) π -Effekten gezogen. Nach neueren Untersuchungen ist jedoch eine Überarbeitung dieser Spektren erforderlich [66]. Yablokov et al. [155] geben für eine Anzahl von Silylperoxiden die folgenden charakteristischen Frequenzbereiche an (in cm^{-1}): $\text{R}_3\text{SiOOSiR}_3$: $\nu_s(\text{OO})$ 890-935, $\nu(\text{SiOO})$ 785-800; $\text{R}_3\text{SiOOCR}_3$: $\nu_s(\text{OO})$ 895-920, $\nu(\text{SiOO})$ 765-810, $\nu(\text{COO})$ 835-890; $\text{R}_3\text{SiOGeR}_3$: $\nu_s(\text{OO})$ 897-920, $\nu(\text{SiOO})$ 775-790, $\nu(\text{GeOO})$ 625-640.

In der Reihe $\text{Ph}_3\text{SiOOSiR}_3$ mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$ nimmt $\nu_s(\text{OO})$ mit der Kettenlänge der Alkylgruppen von 935 für $\text{R} = \text{Me}$ auf 890 cm^{-1} für $\text{R} = \text{Bu}$ ab. Eine analoge Abnahme von $\nu_s(\text{OO})$ scheint mit zunehmender Zahl der Phenylgruppen am Silicium zu erfolgen ($\text{PhMe}_2\text{SiOOSiMe}_2\text{Ph}$: 930, $\text{Ph}_3\text{SiOOSiMe}_2\text{Ph}$: 918, $\text{Ph}_3\text{SiOOSiPh}_3$: 895 cm^{-1}). Nach [94] ist bei $\text{R}_3\text{SiOOCPh}_m\text{R}_{3-m}$ ein Ansteigen von $\nu_s(\text{OO})$ mit wachsendem m , bei $\text{R}_{4-n}\text{Si}(\text{OOR}')_n$ ebenfalls ein Ansteigen mit wachsendem n zu verzeichnen.

Die Dissoziationsenergie der OO-Bindung in $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3$ wurde durch Verbrennungscalorimetrie zu 47 kcal mol^{-1} (mit einem Fehler von mehreren kcal) bestimmt [119].

C. Thermische Stabilität und Thermolyseprodukte

1. Bis(triorganylsilyl)peroxide

Thermische Stabilität und Thermolysemechanismus der Verbindungen $R_3SiOOSiR_3$ hängen stark von der Natur der Substituenten R ab.

Bis(trimethylsilyl)peroxid ist bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar. Beim Erhitzen in inerten Lösungsmitteln erfolgt radikalischer Zerfall nach einer Reaktion 1. Ordnung [98]:

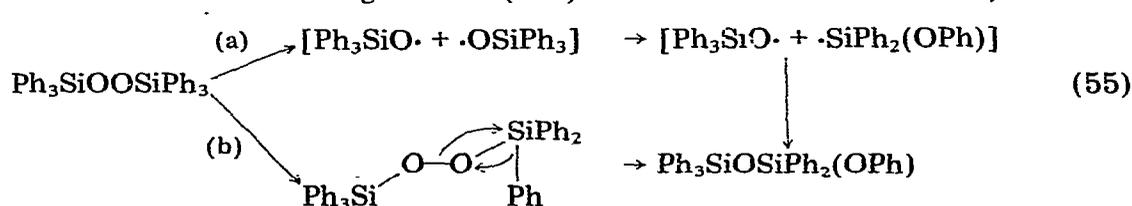


Bei 135° in Cumol ist die Zerfallsgeschwindigkeit um 50% kleiner als die von Di-*t*-butylperoxid. Die Aktivierungsenergie der Reaktion (53) im gleichen Lösungsmittel beträgt 40 kcal mol⁻¹. Der an anderer Stelle [118] ohne Angabe experimenteller Einzelheiten mitgeteilte Wert von 6.3 kcal mol⁻¹ ist zweifelhaft.

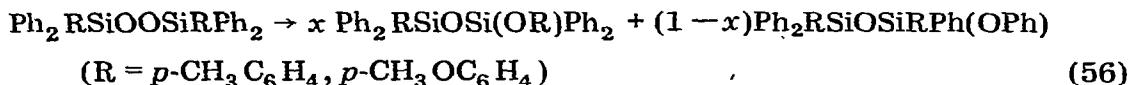
In auffallendem Gegensatz dazu steht die geringe thermische Stabilität von Bis(triphenylsilyl)peroxid, welches bereits bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Std. zu 50% zerfällt [49, 69]. Erwärmung der reinen Substanz über den Schmelzpunkt von 140-141° führt mit 96% Ausbeute zum isomeren Pentaphenyl-(phenoxy)disiloxan [143]:



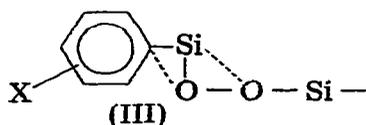
Hinsichtlich des Mechanismus dieser Umlagerung konnte nicht eindeutig zwischen der Radikalkäfigreaktion (55a) und der nichtradikalischen 1,2-Um-



lagerung (55b) unterschieden werden. Argumente für den Radikalmechanismus sind nach Dannley [73, 143] die hohe Viskosität der Schmelze sowie die Ergebnisse einer Produktanalyse bei den analogen Umlagerungen (56), die nur verhältnismässig geringe Unterschiede in der Wanderungsneigung der Arylgruppen erkennen lässt ($Ph/p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4/p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ wie 1.0/1.1/6.0).



Hingegen wird von sowjetischen Autoren [156, 157, 159, 160, 164-166] für die Umlagerung von Bis(arylsilyl)- und Arylsilyl(alkylsilyl)-peroxiden ein molekular Mechanismus wahrscheinlich gemacht. Nach [159] begünstigen drei Faktoren diese Umlagerung: (a) die verringerte Elektronendichte am Sauerstoff infolge von ($p \rightarrow d$) π -Wechselwirkungen; (b) die Nucleophilie der wandernden Gruppe; (c) die Fähigkeit des Moleküls zur Bildung eines cyclischen Reaktionszwischenzustands (III). Generell steigt die Umlagerungsgeschwindigkeit mit der Zahl der Phenylgruppen am Silicium [156, 159].



Die Umlagerung der symmetrischen Peroxide $\text{PhMe}_2\text{SiOOSiMe}_2\text{Ph}$ (A), $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{Me}_2\text{SiOOSiMe}_2(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$ (B), $\text{Ph}_2\text{MeSiOOSiMePh}_2$ (C) und $\text{Ph}_3\text{SiOOSiPh}_3$ (D), bei der jeweils das isomere Aryloxydisiloxan entsteht, lässt sich befriedigend durch Geschwindigkeitsgleichungen 1. Ordnung beschreiben [160]. In Anisol wurden alle Aktivierungsenergien zu $26.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt. Die negativen Aktivierungsentropien deuten auf eine hohe räumliche Ordnung des Zwischenzustands. Die Umlagerungsgeschwindigkeit steigt in der Reihenfolge $A < B < C < D$. Die Abfolge $A < C < D$ ist mit der Zunahme des *I*-Effekts der Substituenten korrelierbar. Als Grund für die Abfolge $A < B$, die trotz des im Vergleich zur Phenylgruppe kleineren *I*-Effekts der *p*-Tolylgruppe auftritt, wird die höhere Nucleophilie der *p*-Tolylgruppe angesehen, die im cyclischen Zwischenzustand eine bessere Kompensation des Elektronendefizits am Sauerstoff gewährleistet. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Zahl der Phenylsubstituenten ist auf die erhöhte Wechselwirkungsmöglichkeit zwischen den π -Elektronen der Arylgruppen und der Peroxogruppe zurückzuführen [160]. In Übereinstimmung damit lagert sich $\text{Ph}_3\text{SiOOSiMe}_2\text{Ph}$ rascher um als $\text{PhMe}_2\text{SiOOSiMe}_2\text{Ph}$ [156].

Die Isomerisierung der unsymmetrischen Peroxide $\text{Ph}_3\text{SiOOSiPh}_m\text{Me}_{3-m}$ ($m = 0-2$) erfolgt durch selektive Wanderung eines Phenylrests der Ph_3Si -Gruppe, da das Elektronendefizit des Sauerstoffatoms in Nachbarschaft zu dieser Gruppe grösser ist. Die Reaktionsordnung ist wiederum 1, die Geschwindigkeit steigt mit der Zahl der Phenylgruppen [159, 165]. Die thermische Stabilität von $\text{Ph}_3\text{SiOOSiR}_3$ fällt mit zunehmendem *I*-Effekt der Alkylgruppen in der Reihenfolge $\text{R} = \text{Me} > \text{Et} > \text{Pr} > \text{Bu}$ [157].

2. (Triorganylsilyl)hydroperoxide

Die von Dannley und Jalics [81] untersuchten Hydroperoxide Ph_3SiOOH , $\text{MePh}_2\text{SiOOH}$, $(\text{PhCH}_2)_3\text{SiOOH}$ und $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SiOOH}$ zerfallen erst oberhalb 100° mit messbarer Geschwindigkeit. Die Thermolyse von Triphenylsilylhydroperoxid in Anisol ergab pro Mol Peroxid 0.45 Mol Triphenylsilanol, 0.29 Mol Diphenylsilandiol, 0.09 Mol *p*-Hydroxyanisol und Teer. In Dibutylphthalat konnte auch Phenol isoliert werden.

Die Thermolysereaktionen der vier Hydroperoxide sind in fast allen benutzten Lösungsmitteln 1. Ordnung. Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie E_A sind nahezu unabhängig vom Lösungsmittel und von den Substituenten am Silicium (Tabelle 1). Die gemessenen E_A -Werte von $26-27 \text{ kcal mol}^{-1}$ sind um ca. 2 kcal mol^{-1} kleiner als die der Alkylhydroperoxide, doch muss die von den Autoren diskutierte Korrelation dieses Effekts mit einer durch den elektropositiven Charakter des Siliciums verursachten höheren Elektronendichte am Sauerstoff mit Vorbehalt aufgenommen werden. Geringe Basenzusätze erniedrigten die E_A -Werte drastisch, eine Säurekatalyse wurde hingegen nicht beobachtet (vgl. aber [161]).

Da die Zerfallsgeschwindigkeit nicht von der Polarität des Mediums abhängt, jedoch durch UV-Bestrahlung erhöht wird, postulieren die Autoren eine Homolyse der OO-Bindung als geschwindigkeitsbestimmenden Primärschritt:

TABELLE 1
SCHEINBARE AKTIVIERUNGSENERGIEN DER THERMOLYSEN VON ORGANOSILICIUMPEROXIDEN

Peroxid	Lösungsmittel	E_A (kcal mol ⁻¹)	Literatur
Me ₃ SiOOSiMe ₃	Cumol	40	98
PhMe ₂ SiOOSiMe ₂ Ph	Anisol	26.7	160
	Cumol	27.6	160
[(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄)Me ₂ SiO] ₂	n-Heptan	28.3	160
	Anisol	26.7	160
Ph ₂ MeSiOOSiMePh ₂	Anisol	26.7	160
Ph ₃ SiOOSiPh ₃	Anisol	26.8	159, 160
Me ₃ SiOOSiPh ₃	n-Heptan	28.0	165
	n-Heptan	28.2	159
	Cumol	27.6	165
	Cumol	27.3	159
	Anisol	27.1	165
	Anisol	27.0	159
	n-Heptan	27.3	159
MePh ₂ SiOOSiPh ₃	Cumol	27.3	159
	Anisol	26.6	159
Ph ₃ SiOOH	Anisol	22.63	81
	Nitrobenzol	27.63	81
	1,2-Dichlorbenzol	27.10	81
	Toluol	26.95	81
	1,2-Dichlorbenzol	26.64	81
Ph ₂ MeSiOOH	1,2-Dichlorbenzol	26.64	81
(PhCH ₂) ₃ SiOOH	1,2-Dichlorbenzol	26.40	81
Me ₃ SiOOCMe ₃	n-Heptan	41.2±0.6	99
	Isooctan	41.2±0.6	99
	n-Nonan	37.9	169
	Anisol	37.9	169
Et ₃ SiOOCMe ₃	n-Nonan	31.7 (nicht ind.)	43
		43.4 (induziert)	
Me ₃ SiOOCPhMe ₂	Anisol	38.4	169
	Cumol	43	169
	n-Nonan	41.2	169
Me ₃ SiOOCPh ₂ Me	Anisol	38.6	169
	Cumol	40.6	169
	n-Nonan	39	169
Me ₃ SiOOCPh ₃	Anisol	38.0	169
	Cumol	40.9	169
	n-Nonan	38.6	169
Ph ₃ SiOOCMe ₃	Anisol	32.6	168
Ph ₃ SiOOCMe ₂ Ph	Anisol	29.0	168
Ph ₃ SiOOCMePh ₂	Anisol	29.0	168
Ph ₃ SiOOCPh ₃	Anisol	23.0	168
CH ₂ =CH(Me)Si(OOCMe ₃) ₂	Cumol	31.1	106
CH ₂ =CH(Et)Si(OOCMe ₃) ₂	Cumol	26.9	106
CH ₂ =CH(<i>n</i> -Pr)Si(OOCMe ₃) ₂	Cumol	31.7	106
CH ₂ =CH(Me)Si(OOCMe ₂ Et) ₂	Cumol	28.8	106
CH ₂ =CH(<i>n</i> -Pr)Si(OOCMe ₂ Et) ₂	Cumol	29.5	106
CH ₂ =CHCH ₂ (Me)Si(OOCMe ₃) ₂	Cumol	26.5	106
Me ₃ SiOOCGePh ₃	Anisol	32.8±0.4	164, 166
	Cumol	33.2	164
	n-Heptan	34.2	164
Et ₃ SiOOCGePh ₃	Anisol	29.2±0.4	166
<i>n</i> -Pr ₃ SiOOCGePh ₃	Anisol	28.2±0.7	166
<i>n</i> -Bu ₃ SiOOCGePh ₃	Anisol	28.1±0.4	166
(<i>n</i> -C ₅ H ₁₁) ₃ SiOOCGePh ₃	Anisol	29.3±0.4	166
Me ₂ PhSiOOCGePh ₃	Anisol	26.6	164
	Cumol	26.8	164
	n-Heptan	27.0	164
	Anisol	27.7±0.7	164, 166
Ph ₃ SiOOCGePh ₃	Anisol	27.7±0.7	164, 166
	Cumol	28.4	164

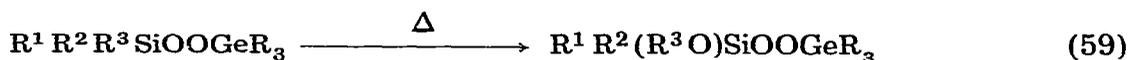
4. Acyl(triorganylsilyl)peroxide

Die erfolglosen Darstellungsversuche [68, 69, 125] deuten auf eine ausgeprägter Thermolabilität der Peroxocarbonsäuresilylester. Bis(trimethylsilyl)peroxomonosulfat lagert sich bei Raumtemperatur in verdünnter Dichlormethan-Lösung langsam zum isomeren Disilylsulfat um [59, 139]:



5. Andere kovalente Silylperoxide

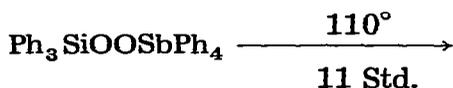
Wie Triphenylsilyl(triphenylgermyl)peroxid [143] lagern sich alle anderen bisher untersuchten Silyl(germyl)peroxide beim Erhitzen in Substanz oder in Lösung bei Temperaturen oberhalb 100° quantitativ und unter selektiver Wanderung eines an Silicium gebundenen Substituenten in das nichtperoxidische Isomere um [164, 166]:



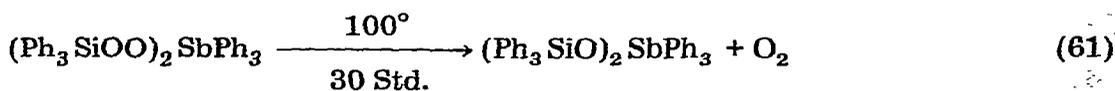
In Lösung sind die Reaktionen 1. Ordnung, die Geschwindigkeit steigt mit der Polarität des Lösungsmittels an, die Anfangskonzentration ist ohne Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante. Die negativen Aktivierungsentropien und die für eine Homolyse zu niedrigen Aktivierungsenergien deuten auf einen molekularen Synchronmechanismus mit cyclischem Übergangszustand analog (III) hin. Gegen eine Homolyse der OO-Bindung spricht ferner der Befund, dass auch in Cumol als Lösungsmittel nie das als Folgeprodukt von R_3SiO -Radikalen zu erwartende Silanol auftritt [164, 166].

Bei den Verbindungen $\text{R}_3\text{SiOOGeR}'_3$ wächst die Isomerisierungsgeschwindigkeit gemäss $\text{R} = \text{Me} < \text{Et} < \text{Pr} < \text{Bu} < \text{n-Pentyl} < \text{Ph}$ [166]. In der Reihe $\text{Me}_3\text{SiOOGePh}_3$ (A), $\text{Me}_2\text{PhSiOOGePh}_3$ (B), $\text{Ph}_3\text{SiOOGePh}_3$ (C) erhöht sich die Geschwindigkeitskonstante annähernd linear mit der Zahl der Phenylgruppen am Silicium, die Aktivierungsentropien deuten auf einen zunehmenden Ordnungsgrad des aktivierten Komplexes in der Reihenfolge $\text{A} < \text{C} < \text{B}$. Die Umlagerung von (B) erfolgt ausschliesslich unter Bildung von $\text{Me}_2(\text{PhO})\text{SiOGePh}_3$ [164]. Die Isomerisierung von $\text{Ph}_3\text{SiOOGePh}_3$ verläuft langsamer als die von $\text{Ph}_3\text{SiOOSiPh}_3$ [159]. Die ausschliesslich am Silicium erfolgende Umlagerung und die grosse Wanderungstendenz der Phenylgruppe sind auf elektronische Faktoren zurückzuführen (geringere Elektronendichte am siliciumständigen O-Atom der Peroxogruppe, Ausbildung des cyclischen Zwischenzustands unter bevorzugter Inanspruchnahme von energetisch günstigen 3d-Orbitalen des Siliciums, Konjugation der Phenylgruppe mit dem cyclischen System des Zwischenzustands) [166].

Für die Zersetzung des Triphenylsilyl(tetraphenylantimon)peroxids wird auf Grund von Lösungsmittelleffekten und des ausbleibenden Angriffs am Lösungsmittel ebenfalls ein molekular Mechanismus, jedoch unter Wanderung einer Phenylgruppe am Antimon angenommen [130]:



Ungewöhnlich ist der Zerfall des Bis(triphenylsilylperoxy)triphenylantimons [124

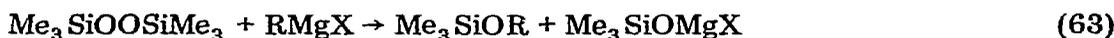
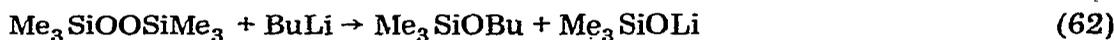


D. Reaktionen

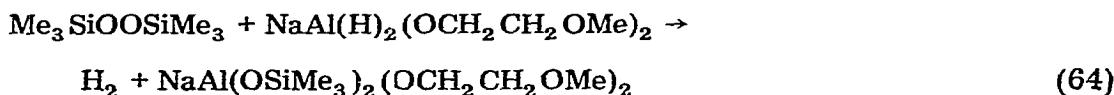
Organosiliciumperoxide sind erheblich reaktiver als die entsprechenden rein organischen Peroxide. Am besten untersucht sind Bis(trimethylsilyl)peroxid und Triphenylsilylhydroperoxid.

1. Bis(triorganylsilyl)peroxide

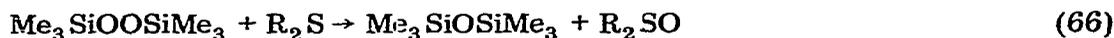
Im Gegensatz zum elementhomologen Di-t-butylperoxid und auch zum sterisch weniger abgeschirmten Di-n-butylperoxid setzt sich Bis(trimethylsilyl)peroxid bereits bei Raumtemperatur in unpolaren Lösungsmitteln bereitwillig mit Nucleophilen unter Heterolyse der OO-Bindung und Oxydation des Substrats um [57, 58]:



(R = Et, X = J; R = Ph, X = Br)

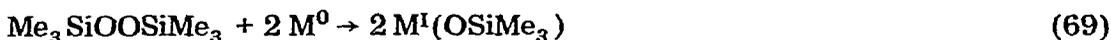
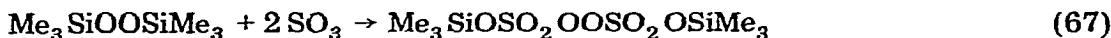


(E = P, As, Sb)



(R = Me, Et)

Mit Schwefeltrioxid in Dichlormethan (-40°) reagiert es je nach Molverhältnis zu Bis(trimethylsilyl)peroxomonosulfat (Gl. 36) oder Bis(trimethylsilyl)peroxodisulfat [53, 59], mit flüssigem Schwefeldioxid (-20°) zu Bis(trimethylsilyl)sulfat [58], mit Alkalimetall-Suspensionen in Toluol (20°) zu den Silanolaten [57, 58], mit Nickeltetraacarbonyl in Petroläther ($20-40^\circ$) zu Nickel(II)trimethylsilanolat [57, 58]:

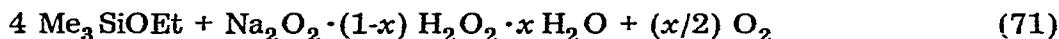
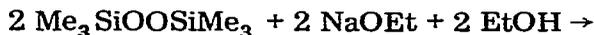


(M = Li, Na, K)

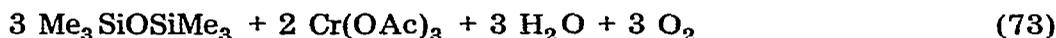
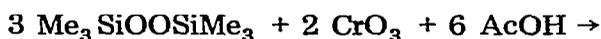
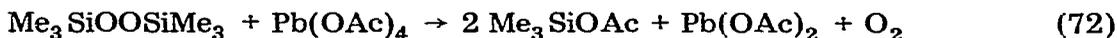


Mit Dialkylperoxiden bleiben die entsprechenden Reaktionen unter vergleichbaren Bedingungen aus.

Eine Spaltung der SiO-Bindung in Bis(trimethylsilyl)peroxid wird bei der Hydrolyse zu Trimethylsilanol und H_2O_2 beobachtet, die mit Wasser nur langsam [137], mit Alkalien schnell erfolgt [57], ferner auch bei der Umsetzung mit Natriumäthylat in Toluol (Gl. 46) sowie beim rasch und unter Beteiligung des Lösungsmittels ablaufenden Abbau durch alkoholische Äthylatlösung [57]:



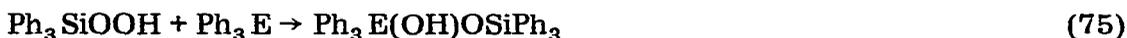
Die folgenden Reaktionen, die mit mittlerer Geschwindigkeit und hoher Ausbeute in abs. Essigsäure stattfinden, beruhen wahrscheinlich auf einer Säurekatalyse unter primärer Protolyse des Peroxids [57]:



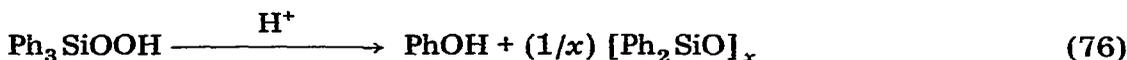
Für die in [118] vermutete nucleophile 1,2-Umlagerung des Bis(trimethylsilyl)peroxids finden sich in der späteren Literatur keinerlei experimentelle Belege.

2. (Triorganylsilyl)hydroperoxide

Das reaktive Verhalten dieser Peroxide ist vor allem durch Kondensations- und Substitutionsvorgänge an der HOO-Gruppe gekennzeichnet (z.B. nach Gl. 2, 5, 20, 30, 42, 43, 44/45). Eine oxydative Addition wurde bei der Umsetzung von (Triphenylsilyl)hydroperoxid mit Triphenylphosphin und -stibin beobachtet [124]:



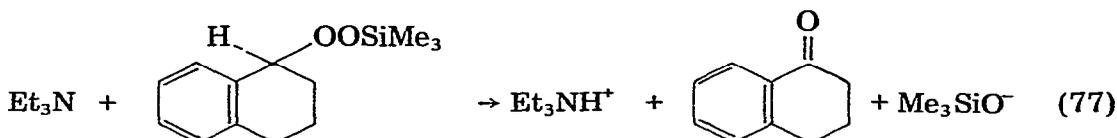
Da zumindest die (Phenylsilyl)hydroperoxide stark zu basenkatalysiertem Zerfall neigen [81], ist bei ihrer Darstellung nach (23/24) eine möglichst kurze Reaktionszeit anzustreben [80]. Auch die Metallierungsversuche nach Gl. (51) misslingen wegen der basenkatalysierten Zersetzung. Während Säuren die Zerfallsgeschwindigkeit von (Triphenylsilyl)hydroperoxid in 1,2-Dichlorbenzol angeblich nicht beeinflussen [81], wird die Zersetzung der gleichen Substanz in Dioxan durch Schwefelsäure und in Benzol durch Benzolsulfonsäure beschleunigt, wobei die gleichen Produkte entstehen wie bei der Basenkatalyse [161]:



Der durch Schwefelsäure katalysierte Zerfall in Dioxan hängt von der Menge des mit der Säure eingebrachten Wassers ab; mit steigender Wasserkonzentration wird die Zersetzung von der Hydrolyse des Peroxids zu Triphenylsilanol und Wasserstoffperoxid überlagert. Die Aktivierungsenergien des säurekatalysierten Zerfalls sind niedriger als die der nichtkatalysierten thermischen Homolyse (z.B. 17 kcal mol⁻¹ im System Ph_3SiOOH /Benzol/Benzolsulfonsäure).

3. *Allyl(triorganylsilyl)peroxide und Poly(alkylperoxy)silane*

Nucleophile Umlagerungen sind bei dieser Verbindungsklasse bislang nicht beobachtet worden. *t*-Alkyl(silyl)peroxide erwiesen sich als auffallend stabil gegenüber Lewis-Säuren und -Basen: $\text{PhMe}_2\text{SiOOCMe}_3$ wird durch Triäthylamin bei 50° innerhalb von 24 Std., $\text{Ph}_3\text{SiOOCMe}_3$ von Aluminiumchlorid in Benzol oder Pentan in 3 Std. nicht angegriffen [69]. Bei Anwesenheit eines abstrahierbaren Wasserstoffatoms erfolgt basenkatalysierte Zersetzung [69]:



Die Hydrolyse der Alkyl(silyl)peroxide führt in langsamer Reaktion zu Alkylhydroperoxid und dem entsprechenden Silanol [1, 37, 69], bei Verwendung von 6 *N* HCl zum Chlorsilan [47, 69]. $\text{Ph}_3\text{SiOOCMe}_3$ übersteht die Behandlung mit der Säureform eines Kationenaustauschers in Pentan unverändert [69]. Mit tertiären Alkoholen in Essigsäure und in Gegenwart katalytischer H_2SO_4 -Mengen tritt SiO-Heterolyse ein [47, 69, 115]:



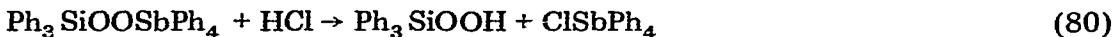
Die Reduktion von $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3$ mit wässriger NaHSO_3 -Lösung führt (möglicherweise über primär entstandenes Alkylhydroperoxid) zu *t*-Butanol, Hexamethyldisiloxan und Trimethylsilanol [47, 67].

4. *Acyl(triorganylsilyl)peroxide*

Bis(trimethylsilyl)peroxomonosulfat oxydiert bei -30 bis -20° in Substanz oder in Dichlormethan Alkalimetallchloride, -bromide und -jodide sowie Chlorwasserstoff zu den elementaren Halogenen, ferner Pyridin zu Pyridin-*N*-oxid. Bei Einwirkung von Wasser bzw. trockenem Ammoniak entstehen H_2SO_5 bzw. $[\text{NH}_4]\text{HSO}_5$ [59].

5. *Andere kovalente Silylperoxide*

In Übereinstimmung mit dem andersartigen Thermolysemechanismus (Gl. 60) weicht auch die Reaktion des Triphenylsilyl(tetraphenylantimon)peroxids mit Chlorwasserstoff in Benzol von der üblichen SiO-Heterolyse ab [130]:



6. *Silylperoxide als Polymerisationskatalysatoren*

Alle Organosiliciumperoxide, die thermisch unter primärer Homolyse der OO-Bindung zerfallen, sind prinzipiell als Katalysatoren für die radikalische Polymerisation ungesättigter Verbindungen geeignet [47, 49, 84, 98, 103, 105, 106, 111, 113]. Gegenüber organischen Peroxiden besitzen sie häufig den Vorteil höherer thermischer Stabilität. Die Adhäsionsfähigkeit von Polyolefinen an Metallen wird durch Zusätze von $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$ oder anderen metallorganischen Peroxi-

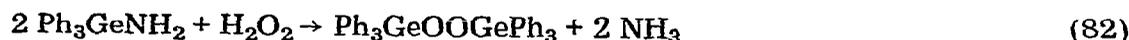
den erhöht; den besten Effekt zeigt $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{Si}(\text{OOCMe}_3)_3$ [91, 92, 131]. Alkyl(silyl)peroxide werden zur Verbesserung der Haftung von Silikon- und Fluorolefinkautschuk auf Metallen empfohlen [93, 114, 150].

III. Organogermaniumperoxide

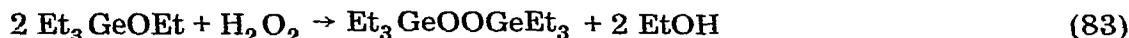
A. Darstellung

1. Bis(triorganylgermyl)peroxide

Symmetrische Digermylperoxide werden wie die entsprechenden Siliciumverbindungen aus Wasserstoffperoxid und Chlor- oder Bromgermanen bzw. Aminogermanen erhalten [87, 132, 137]:

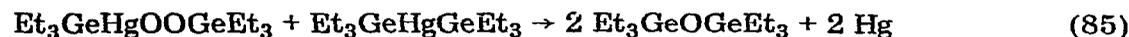
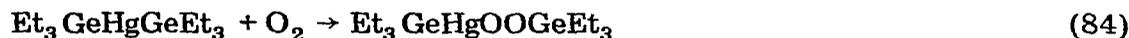


Das vermutlich als Zwischenprodukt der Reaktion (82) entstehende Triphenylgermylhydroperoxid konnte auch ausgehend von äquimolaren Mengen an Aminogerman und H_2O_2 nicht isoliert werden [137]. Bis(triäthylgermyl)peroxid entsteht ferner aus Triäthyl(äthoxy)german und Wasserstoffperoxid [137]:



Unsymmetrische Digermylperoxide sind nicht bekannt.

Bei der zu Hexaäthyldigermoxan führenden Autoxydation von reinem Bis(triäthylgermyl)quecksilber lassen sich keine peroxidischen Produkte fassen [15, 22, 122, 123]. Da Bis(triäthylgermyl)peroxid nur sehr langsam mit Bis(triäthylgermyl)quecksilber reagiert und daher nicht als kurzlebiges Zwischenprodukt auftreten kann, wird der folgende Autoxydationsmechanismus vorgeschlagen [122]:



In Gegenwart von Lewis-Basen entstehen dagegen grosse Mengen an Bis(triäthylgermyl)peroxid, beispielsweise bei einem zwei- bis fünf-fachen molaren Überschuss an NH_3 bei -50° bis zu 0.86 Mol Peroxid pro Mol Substrat [123]. Wahrscheinlich katalysieren die Lewis-Basen den Zerfall des Primärperoxids:

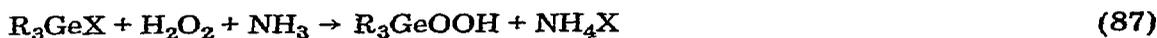


Auch bei Zusatz von *t*-Butanol bilden sich geringe Mengen von Digermylperoxid [15]. Die Autoxydationen von $(i\text{-Pr})_3\text{GeHgGe}(i\text{-Pr})_3$ [121] und $\text{Ph}_3\text{GeHgGePh}_3$ [96] zu den entsprechenden Digermoxanen verlaufen vermutlich über einen ähnlichen Mechanismus.

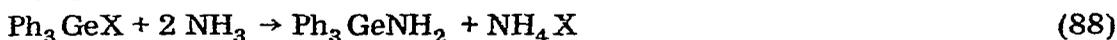
2. (Triorganylgermyl)hydroperoxide

Die Darstellung der Germylhydroperoxide aus Chlor- oder Bromgermanen

(Gl. 87) führt nur dann zum Ziel, wenn die basenkatalysierte Kondensation zu Digermylperoxiden durch sehr kurze Reaktionszeiten ausgeschaltet wird. Auf diese Weise gelang erstmalig die Isolierung von Triphenylgermylhydroperoxid

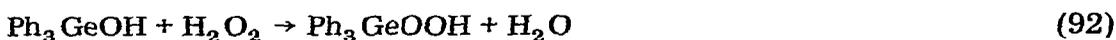
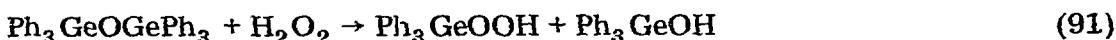


durch Einleiten von NH_3 in das Reaktionsgemisch während nur 30 Sekunden und sofortiges Aufarbeiten [73, 77]. Dannley und Farrant [78] nehmen an, dass die Triarylgermylhydroperoxide über Aminogermane als Zwischenstufe entstehen, da diese sich beim Einleiten von NH_3 in eine Triarylhalogengerman-Lösung in Abwesenheit von H_2O_2 sofort bilden. Die anschließende Substitution der Aminogruppe durch H_2O_2 oder HO_2^- führt zum Hydroperoxid, die konkurrierende Substitution durch bereits gebildetes Hydroperoxid oder dessen Anion zum Bis(germyl)peroxid:



Tricyclohexylgermaniumchlorid reagiert in Diäthyläther bei 0° nur langsam mit NH_3 , in Gegenwart von H_2O_2 fällt aber sofort NH_4Cl aus. Daher wird in diesem Fall auf eine direkte Reaktion zwischen dem Germylchlorid und Wasserstoffperoxid geschlossen [78].

Weitere Möglichkeiten zur Darstellung von Triphenylgermylhydroperoxid beruhen auf den folgenden Umsetzungen [78]:



3. Alkyl(triorganylgermyl)peroxide und Poly(alkylperoxy)germane

Die ersten Verbindungen dieses Typs wurden nach der für analoge Silylperoxide üblichen Methode mit Triäthylamin, Pyridin oder Dimethylanilin als Chlorwasserstoff-Akzeptor dargestellt [86, 87, 107, 137]:



Schwierigkeiten bei der Abtrennung des Ammoniumsalzes lassen sich durch Verwendung von Trialkyl- oder Triarylamino Germanen vermeiden, die mit Alkylhydroperoxiden bei Raumtemperatur rasch und mit hoher Ausbeute reagieren [132, 135, 137]:



Beschrieben sind ferner der Austausch einer Alkoxy- gegen eine Alkylperoxygruppe, der bei Trialkyl-, jedoch nicht bei Triarylalkoxygermanen gelang [132, 137], sowie die Umsetzung von Bromgermanen mit den wasserfreien Natriumsalzen von Alkylhydroperoxiden [132, 135, 137]:

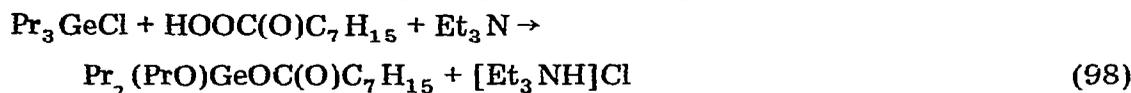




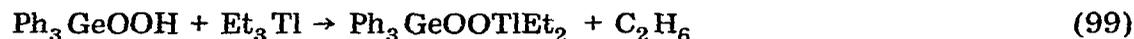
$\text{Ph}_3\text{GeOOCH}(\text{CCl}_3)\text{OH}$ wurde in der gleichen Weise wie die entsprechende Siliciumverbindung (Gl. 30) aus Triphenylgermylhydroperoxid erhalten [127]. In einem Patent ist die Darstellung von Peroxiden aus Ph_2GeCl_2 , H_2O_2 und *p*-Nitrobenzaldehyd beschrieben [75].

4. Andere Germylperoxide

Die Darstellung von Silyl(germyl)peroxiden ist in Abschnitt II A. 5 behandelt. Beim Versuch, ein Acyl(germyl)peroxid darzustellen, entstand lediglich das nichtperoxidische Umlagerungsprodukt [87]:



Triphenylgermyl(tetraphenylantimon)peroxid wurde in Analogie zu Gl. (42) synthetisiert [130]. Anders als die entsprechende Siliciumverbindung liess sich Triphenylgermyl(diäthylthallium)peroxid unzersetzt isolieren [126]:



B. Struktur

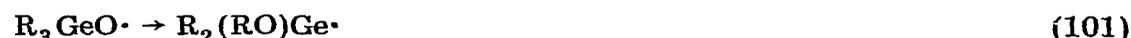
Strukturparameter von Germylperoxiden sind nicht bekannt. Hinsichtlich der Fähigkeit zur Ausbildung intramolekular Wasserstoffbrücken ist Ph_3GeOOH zwischen Ph_3SiOOH und Ph_3COOH einzuordnen [88]. Zur Schwingungsspektroskopie von Silyl(germyl)peroxiden s. Abschnitt II B. Die chemische Verschiebung des aciden Wasserstoffatoms in Germylhydroperoxiden (τ 2.30-2.76) wird von den Substituenten der Germylgruppe nur wenig beeinflusst [78]. Die thermochemisch bestimmte Dissoziationsenergie der OO-Bindung von $\text{Et}_3\text{GeOOCMe}_3$ beträgt 46 kcal mol⁻¹ [119].9].

C. Thermische Stabilität und Thermolyseprodukte

Die meisten Organogermaniumperoxide sind thermisch recht beständig und lassen sich ohne Zersetzung kurzzeitig auf 70° erwärmen [87].

1. Bis(triorganylgermyl)peroxide

Bis(triphenylgermyl)peroxid ist stabiler als Bis(triphenylsilyl)peroxid. Es zerfällt in Hexan oder 1,2-Dichlorbenzol nach einer Reaktion 1. Ordnung. Die Aktivierungsenergie beträgt 33.7 ± 1.5 kcal mol⁻¹, die Halbwertszeit bei 150° ca. 5000 Minuten. Nach Behandlung des Thermolysats mit HCl-Gas wurden die folgenden Produkte isoliert (in Mol pro Mol Peroxid): PhOH (0.27), Ph_2GeCl_2 (0.43), Ph_3GeCl (1.44). Da bei der Thermolyse von $\text{Ph}_2(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{GeOGe}(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2$ die Wanderungsneigung der Phenyl- und der *p*-Trifluormethylphenylgruppe etwa gleich ist, wird ein homolytischer Zerfall der Bis(triarylgermyl)peroxide angenommen:



Die Umlagerung (101) scheint dabei langsamer abzulaufen als die Homolyse (100), da nach Behandlung mit HCl Triphenylchlorgerman als Hauptprodukt anfällt [79].

2. (Triorganylgermyl)hydroperoxide

Triphenylgermylhydroperoxid ist bemerkenswert stabil. Es schmilzt unzerstört bei 135° und zeigt in trockenem Dioxan bei 90° keine Veränderung [163]. Die Thermolysekinetik ist komplex, entgegen ursprünglichen Angaben [77] ist die Reaktion nicht 1. Ordnung, die anfangs zu $24 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelte Aktivierungsenergie wurde für Konzentrationen unter 0.01 M zu $35.5 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ neu bestimmt [79]. Bei genügend niedrigen Konzentrationen ist die Reaktionsordnung wahrscheinlich Null. Nach Thermolyse in 1,2-Dichlorbenzol bei 160° und Behandlung mit Chlorwasserstoff wurden die folgenden Produkte isoliert (in Mol pro Mol Peroxid): Ph_3GeCl (0.93 ± 0.02), Ph_2GeCl_2 (0.06 ± 0.02), PhOH (0.07 ± 0.02), O_2 (0.13 ± 0.05). Die relativen Produktausbeuten sind weitgehend unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Die Menge des entstehenden Sauerstoffs wird durch Radikalbildner erhöht, durch Radikalinhibitoren erniedrigt. UV-Bestrahlung beschleunigt den Zerfall des Peroxids. Bei der Thermolyse von R_3GeOOH mit $\text{R} = \text{Ph}$, $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ bzw. $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ unterscheidet sich die relative Wanderungstendenz der verschiedenen Arylgruppen kaum. Auf Grund dieser Befunde wird ein Radikalmechanismus angenommen, wobei der elementare Sauerstoff vermutlich durch induzierten Zerfall entsteht (Ar = Arylgruppe):



Die thermische Zersetzung von Tricyclohexylgermylhydroperoxid verläuft ohne O_2 -Entwicklung. Nach HCl-Behandlung des Thermolysats wurden isoliert (in Mol pro Mol Peroxid): Cyclohexen (0.56 ± 0.14), Cyclohexanol (0.06 ± 0.01), Cyclohexanon (0.06 ± 0.01), $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{GeCl}$ (0.18 ± 0.06), $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{GeCl}$ (0.29 ± 0.05), H_2O (0.45 ± 0.05).

3. Alkyl(triorganylgermyl)peroxide

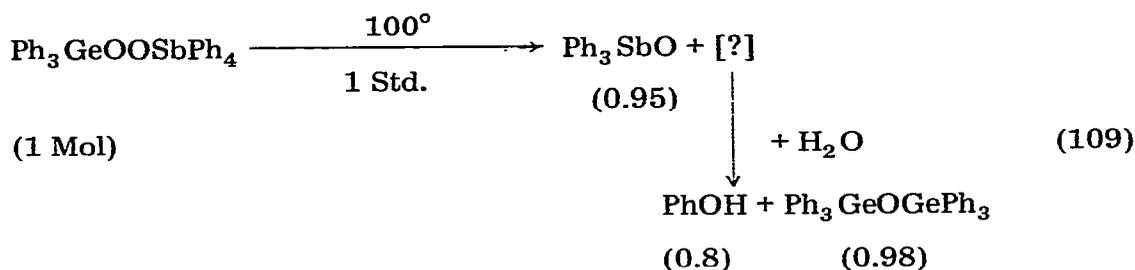
Die katalysierende Wirkung dieser Peroxide bei Radikalpolymerisationen deutet auf einen homolytischen Thermolysemechanismus [86, 87, 136, 137]. $\text{Et}_3\text{GeOOCMe}_3$ zersetzt sich mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von $33.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ [44]. $\text{Ph}_3\text{GeOOCMe}_2\text{Ph}$ ist thermisch stabiler als $\text{Ph}_3\text{SiOOCMe}_2\text{Ph}$, es zerfällt zu ca. 85% radikalisch und zu ca. 15% molekular mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von $41.9 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ [167]:



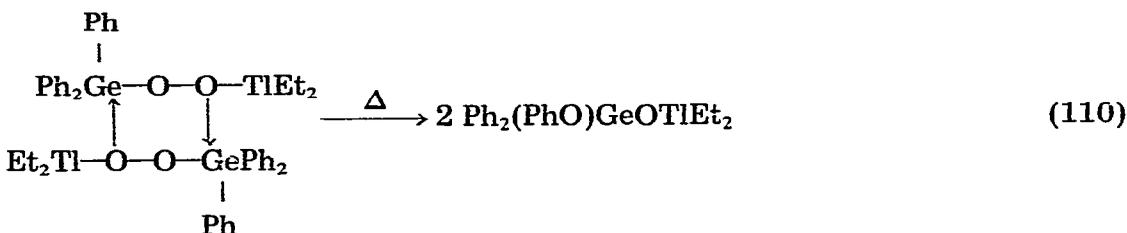
4. Andere Germylperoxide

Die Thermolyse der Silyl(germyl)peroxide ist in Abschnitt I C. 5 beschrieben.

Triphenylgermyl(tetraphenylantimon)peroxid ist thermisch weniger stabil als die entsprechende Siliciumverbindung. Der Zerfallsmechanismus ist unbekannt, die hohen Produktausbeuten deuten jedoch auf eine intramolekulare Umlagerung hin [130]:



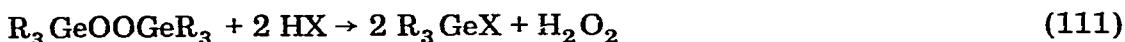
Triphenylgermyl(diäthylthallium)peroxid lagert sich bei 80° in Cumol in einer Reaktion 2. Ordnung ($E_A = 20.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) und mit quantitativer Ausbeute in das nichtperoxidische Isomere um [126]:



Für die vermutete Isomerisierung der entsprechende Siliciumverbindung (Gl. 45) wird ein ähnlicher Mechanismus angenommen.

D. Reaktionen

Organogermaniumperoxide sind im allgemeinen hydrolyseempfindlicher als Silylperoxide. Symmetrische Digermylperoxide, (Triorganylgermyl)hydroperoxide und Alkyl(triorganylgermyl)peroxide werden von Wasser [132, 137] bzw. Chlorwasserstoff [78, 86, 132, 135, 137] unter Heterolyse der GeO-Bindung gespalten:



(X = OH, Cl)

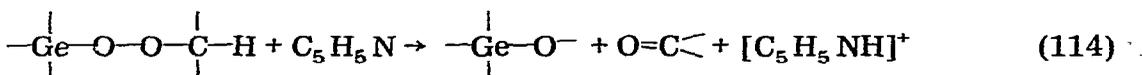
Auch bei der Hydrolyse von $\text{Ph}_3\text{GeOOSbPh}_4$ entsteht Wasserstoffperoxid mit 96% Ausbeute [130].

Die thermische Zersetzung von Ph_3GeOOH in Dioxan in Gegenwart von Schwefel

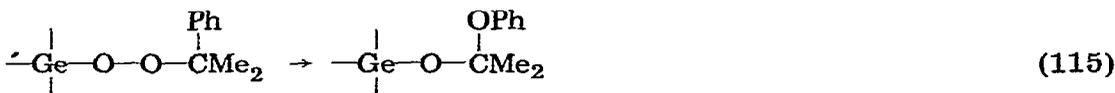
felsäure erfolgt über eine primäre Protolyse der GeO-Bindung. Die zu 23.1 kcal mol⁻¹ bestimmte Aktivierungsenergie steht in guter Übereinstimmung mit der Aktivierungsenergie für den säurekatalysierten Zerfall von H₂O₂ in Dioxan. Als isolierbare Endprodukte treten Ph₃GeOH (90-95% Ausbeute) und O₂ auf [163].

Das acide Wasserstoffatom der Germylhydroperoxide ist substituierbar (z.B. nach Gl. 41, 90, 99), Salze der Hydroperoxide sind allerdings nicht bekannt.

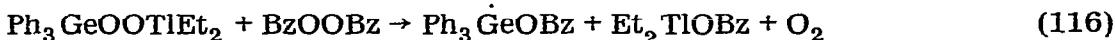
Davies und Hall [87] beschreiben einige OO-Heterolysen intermediär gebildeter Organogermaniumperoxide. Aus 1,2,3,4-Tetrahydronaphthyl(1)-hydroperoxid und Germaniumtetrachlorid in Gegenwart von Pyridin entsteht 1,2,3,4-Tetrahydro-1-oxonaphthalin:



Für die Zersetzung des Reaktionsprodukts aus 1-Methyl-1-phenyl-äthylhydroperoxid und Germaniumtetrachlorid, bei welcher u.a. Phenol entsteht, wird eine Wanderung der Phenylgruppe vom Kohlenstoff zum Sauerstoff angenommen:



Et₃GeOGeEt₃ reagiert bei Raumtemperatur nicht mit Et₃GeHgGeEt₃ [22]. Im Gegensatz zu Ph₃GeOGePh₃ setzt sich Ph₃GeOOTiEt₂ bei 20° langsam mit Dibenzoylperoxid um [128]:

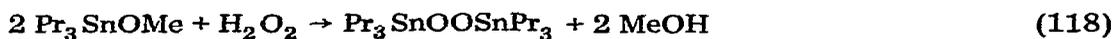


IV. Organozinnperoxide

A. Darstellung

1. Bis(triorganylstannyl)peroxide

Es sind lediglich die symmetrischen Distannylperoxide R₃SnOOSnR₃ mit R = Et [4, 5, 33-35], Pr [137] und Ph [137] bekannt. Zur Darstellung der Äthylverbindung eignet sich die Perhydrolyse des entsprechende Distannoxans mit der äquimolaren Menge Wasserstoffperoxid unter Entfernung des im Gleichgewicht gebildeten Wassers mit wasserfreiem Na₂SO₄ [34], zur Darstellung der n-Propylverbindung die Substitution der Methoxygruppe in Tripropyl(methoxy)stannan [137]:



Bei der Umsetzung von Triphenyl(methoxy)stannan mit H₂O₂ bei Raumtemperatur entstanden als isolierbare Produkte nur [Ph₂SnO]_x und Phenol [46]. Das thermolabile Bis(triphenylstannyl)peroxid liess sich jedoch aus Triphenylchlorstannan in Äther bei -5° darstellen [137]:



Die Umsetzung von Dialkyldimethoxystannanen mit Wasserstoffperoxid führt zu unlöslichen polymeren Peroxiden linearer oder cyclischer Konstitution, die in hoher Reinheit (98-99%) anfallen und nach Aussage ihrer IR- und NMR-Spektren keine OH-Gruppen enthalten [76]:



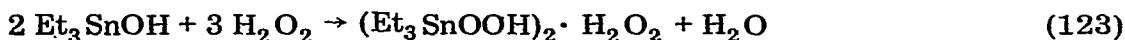
(R = Me, Et, n-Bu)

2. (Triorganylstannyl)hydroperoxide

Dannley und Aue [74] erhielten Trimethyl- und Triphenylstannylhydroperoxid aus den entsprechenden Triorganylzinnhydroxiden in Äther oder Toluol bei 0-20° unter Entfernung des gebildeten Wassers im Vakuum:



Nach Angaben von Aleksandrov und Shushunov [35] entsteht bei der Perhydrolyse von Hexaäthyl-distannoxan mit überschüssigem Wasserstoffperoxid ein Perhydrat des Triäthylstannylhydroperoxids:



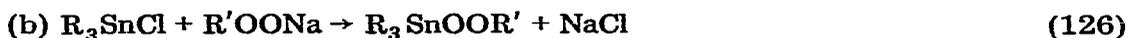
Das Perhydrat zersetzt sich bei 20° im Vakuum langsam unter Abnahme des Gehalts an peroxidischem Sauerstoff. Aus den Zerfallsprodukten wurde eine Substanz der Zusammensetzung $\text{ Et}_2 \text{ Sn(OOH)OH}$ isoliert, die ihrerseits bei 20° langsam in $[\text{ Et}_2 \text{ SnO}]_x$ übergeht [35].

3. Alkyl(triorganylstannyl)peroxide, Poly(alkylperoxy)stannane und verwandte Peroxide

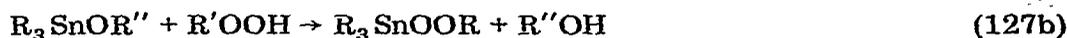
Für die Darstellung von Alkyl(triorganylstannyl)peroxiden stehen zahlreiche, auf der nucleophilen Substitution einer funktionellen Gruppe X in Triorganylstannanen $\text{ R}_3 \text{ SnX}$ durch ein Alkylhydroperoxid oder dessen Anion beruhende Reaktionsvarianten zur Verfügung:



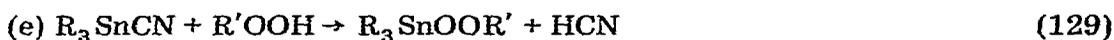
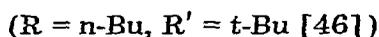
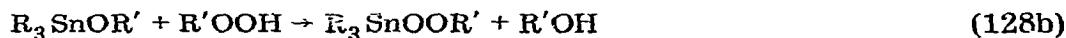
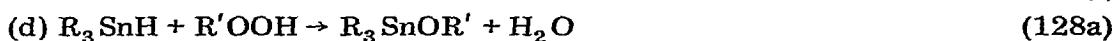
Diese Reaktion ist nur auf Triarylzinnhalogenide anwendbar [132, 137]. Trialkylzinnhalogenide bilden mit Ammoniak oder Pyridin Komplexe, die nicht mit Alkylhydroperoxiden reagieren. Aminostannane entstehen unter den angewandten Bedingungen nicht, sie sind daher als Zwischenprodukte auszuschliessen.



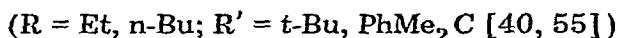
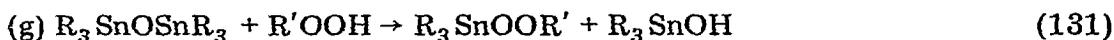
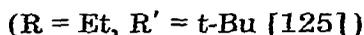
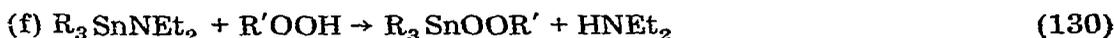
Die Umsetzung erfolgt in nichtwässrigem Medium [133]. Nach [70] lässt sich aber z.B. $\text{ Bu}_3 \text{ SnOOCMe}_3$ auch aus einer Lösung von *t*-Butylhydroperoxid in konz. Kalilauge und einer Lösung von Tributylzinnchlorid in Petroläther gewinnen.



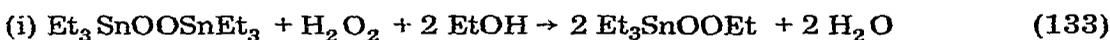
Dieses Verfahren eignet sich zur Synthese von Alkyl(trialkylstannyl)- und Alkyl(triarylstannyl)peroxiden unter milden Bedingungen. Die Alkoxy-stannane können in situ in alkoholischer Lösung umgesetzt [137] oder isoliert und in Pentan zur Reaktion gebracht werden [40, 42].



Die Trialkylzinncyanide sind weniger reaktiv als die entsprechenden Alkoxide [46].



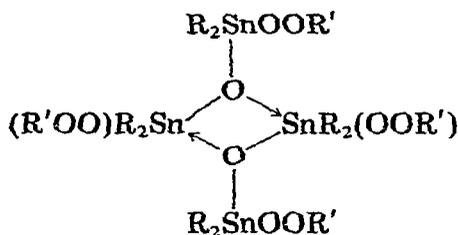
Das Wasser wird mit $MgSO_4$ gebunden. Aus äquimolaren Mengen der Ausgangsstoffe entsteht das Alkyl(stannyl)peroxid, ein Überschuss an *t*-Butylhydroperoxid führt zum Komplex $Me_3SnOOCMe_3 \cdot HOOCMe_3$ [55].



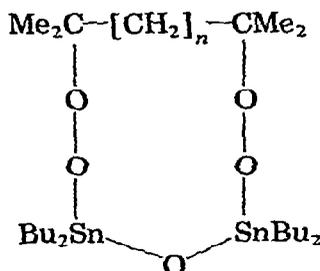
Das Wasser wird mit Na_2SO_4 oder $MgSO_4$ entfernt. Vermutlich verläuft die Reaktion in zwei Schritten über intermediär entstandenes $Et_3 SnOOH$ [6].

Poly(alkylperoxy)stannane sind wegen ihrer Thermolabilität und ihrer Hydrolyseempfindlichkeit schwieriger darzustellen und zu handhaben als die entsprechenden Silicium- und Germaniumverbindungen. Bei partieller Hydrolyse entstehen unter Umständen dimere und trimere Peroxide [137]. Die in der Literatur mitgeteilten Eigenschaften sind zum Teil widersprüchlich: Beispielsweise ist $Me_2Sn(OOCMe_3)_2$ in einem Patent [108] mit einem Schmelzpunkt (Zers.) von $160\text{-}161^\circ$ beschrieben, an anderer Stelle wird $97\text{-}100^\circ$ angegeben [137]. Beim Versuch, *n*-Butyl-tri(*t*-butylperoxy)stannan aus *n*-Butylstannan und *t*-Butylhydroperoxid herzustellen, entstand lediglich *n*-Butyl-tri(*t*-butoxy)stannan [46].

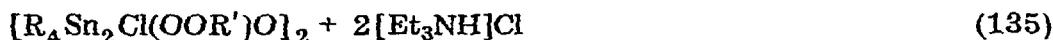
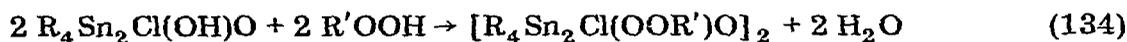
Davies et al. [55, 85] erhielten dimere Diperoxide der Konstitution (IV) aus Dialkylzinnoxiden und Alkylhydroperoxiden durch azeotrope Entwässerung in benzolischer Lösung, ferner aus den Acetaten $R_4Sn_2(OAc)_2O$ und Alkylhydroperoxiden in Gegenwart von Triäthylamin. Makrocyclische Diperoxide der



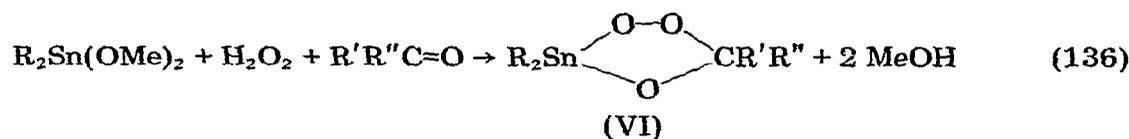
(IV)

(V; $n = 1,4$)

Konstitution (V) entstehen in analoger Reaktion aus $[\text{Bu}_2\text{SnO}]_x$ und den entsprechenden Dihydroperoxiden [3]. Die Hydrolyse von $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OOCMe}_3)_2$ führte nicht zu einem Peroxid des Typs (IV), sondern zu $[\text{Bu}_2\text{SnO}]_x$ [55]. Über die folgenden Umsetzungen sind chloresubstituierte Peroxide mit der Struktur (IV) zugänglich [55, 85]:



Kürzlich wurde eine weitere Klasse von Organozinnperoxiden beschrieben, die aus äquimolaren Mengen von Wasserstoffperoxid, Dialkyl(dimethoxy)stannan und einem aliphatischen oder aromatischen Aldehyd bzw. einem aliphatischen Keton in Äther bei -10° nach der allgemeinen Gleichung (136) entstehen. Sie zeigen eine konzentrationsabhängige Assoziation, die auf die Existenz makrocyclischer oder linearer Koordinationspolymerer neben den Fünfringen (VI) zurückgeführt wird [75, 76].



4. Acyl(triorganylstannyl)peroxide

Wie die entsprechenden Silicium- und Germaniumverbindungen weisen Organozinnperoxide des Typs $\text{R}_3\text{SnOOC}(\text{O})\text{R}'$ eine ausgeprägte Thermolabilität auf. Die Isolierung eines unzersetzten Acyl(stannyl)peroxids ist daher noch nicht gelungen.

Triphenylzinnverbindungen Ph_3SnX reagieren mit Peroxycarbonsäuren unter primärer Bildung des Acylperoxids (Reaktionsgeschwindigkeit v_1), welches sich dann rasch in das nichtperoxidische Isomere umlagert (Reaktionsgeschwindigkeit v_2) [13, 61-63, 144]:

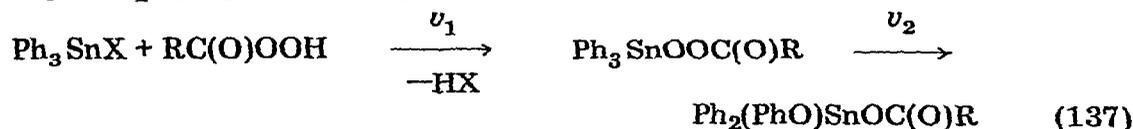
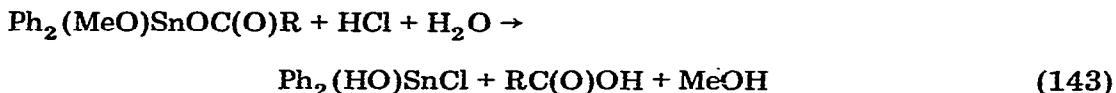


TABELLE 2
AKTIVIERUNGSENERGIEN DER ISOMERISIERUNG VON ACYL(TRIORGANYLSTANNYL)-
PEROXIDEN

Peroxid	Lösungsmittel	E_A (kcal mol ⁻¹)	Literatur
Ph ₃ SnOOC(O)(n-C ₉ H ₁₉)	Methanol	21.2	61, 63
	Methanol/Toluol (1/1)	21.0	61, 63
	Toluol	17.0	61, 63
Ph ₃ SnOOAc	Methanol	19.5	63
Ph ₃ SnOOBz	Methanol	18.0	63
Ph ₃ SnOOC(O)(o-NO ₂ C ₆ H ₄)	Methanol	16.1	63
Ph ₃ SnOOC(O)(m-NO ₂ C ₆ H ₄)	Methanol	16.1	63
Ph ₃ SnOOC(O)(p-NO ₂ C ₆ H ₄)	Methanol	18.8	63

Dabei ist $v_1 > v_2$ für X = HO, MeO oder *p*-NO₂C₆H₄O, hingegen $v_1 < v_2$ für X = Cl oder R'C(O)O [140]. Die Umlagerungsgeschwindigkeit hängt ferner in folgender Reihenfolge vom organischen Rest der Peroxocarbonsäure ab: Me < n-C₉H₁₉ < Ph < *m*(*p*)-NO₂C₆H₄ < *o*-NO₂C₆H₄ [144]. Im Einklang damit ist die Bildungsgeschwindigkeit von Ph₃SnOOC(O)C₉H₁₉ aus Triphenylzinnhydroxid und Peroxocaprinsäure bei -30 bis + 10° erheblich grösser als seine Umlagerungsgeschwindigkeit. Die Isomerisierung verläuft heterolytisch als Reaktion 1. Ordnung, ihre Geschwindigkeit wird vom Lösungsmittel beeinflusst (Tabelle 2). Bei der Hydrolyse des Umlagerungsprodukts Ph₂(PhO)SnOC(O)C₉H₁₉ entsteht die zu erwartende Menge an Phenol [61, 63]. Im Reaktionsgemisch aus äquimolaren Mengen von Triphenylzinnhydroxid und Peroxoessigsäure bzw. Peroxopropionsäure in Methanol war bei 20° im Dunkeln der peroxidische Sauerstoff nach 40-50 Std. vollständig verbraucht. Nach Hydrolyse mit wässriger Salzsäure wurden Ph₂(OH)SnCl, Phenol und Essigsäure bzw. Propionsäure isoliert [13, 144]:



Nach [140] zerfällt Acetyl(triäthylstannyl)peroxid im Gegensatz zu den anderen untersuchten Acyl(stannyl)peroxiden uneinheitlich, und zwar bei 20° zu 55-60% nach (144a) und zu 40-45% nach (144b), wobei die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Lösungsmittel in der Reihenfolge MeOH < Et₂O < PhMe zunimmt:



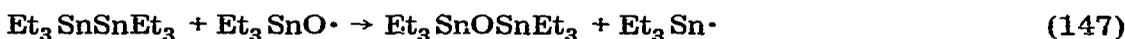
5. Bildung von Organozinnperoxiden bei der Oxydation von Organozinnverbindungen mit molekularem Sauerstoff und mit Ozon

Bei der Oxydation von Tetraäthylstannan mit O_2 unter UV-Bestrahlung entsteht $Et_3SnOOEt$ mit 11-16% Ausbeute neben $[Et_2SnO]_x$, $EtOH$, AcH , H_2O und Stannoxanen. Die Peroxidausbeute ist weitgehend unabhängig von der Temperatur ($40-80^\circ$), der Reaktionsdauer (140-210 Min.) und der Anfangskonzentration des Stannans. Der Zerfall des in der primären Photoreaktion entstandenen Peroxids bedingt die radikalische Oxydation des Stannans [21].

Die Photooxydation von Triäthyl(isopropyl)stannan bei 5° liefert 0.13-0.16 Mol Peroxid ($Et_3SnOO-i-Pr + i-PrEt_2SnOOEt$) pro Mol absorbierten Sauerstoffs. Für die Hauptreaktion wird ein Radikalkettenmechanismus angenommen, der durch photolytisch aus dem Stannan oder den Peroxiden erzeugte Radikale gestartet wird [17]:



Bis(triäthylstannyl)peroxid wurde IR-spektroskopisch als Reaktionsprodukt der Autoxydation von Hexaäthyl-distannan [5, 34, 45] und als Primärprodukt bei der photoinitierten Oxydation des Distannans mit O_2 [16] nachgewiesen. Bei der Photooxydation entsteht vermutlich auch $Et_3SnSnEt_2(OOEt)$ [16]. Wird die Autoxydation bei Temperaturen über 50° durchgeführt, so lassen sich keine peroxidischen Produkte mehr nachweisen [11, 20]. Hauptprodukte der Autoxydation sind $[Et_2SnO]_x$, $Et_3SnOSnEt_3$, AcH und H_2O . Bei Zusatz von $Et_3SnOOSnEt_3$ erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit nur kurzzeitig, $Et_3SnSnEt_3$ und $Et_3SnOOSnEt_3$ setzen sich glatt zu $Et_3SnOSnEt_3$ um [11, 13, 34]. Für die Autoxydation des Hexaäthyl-distannans wird ein Radikalkettenmechanismus postuliert [13, 34]:

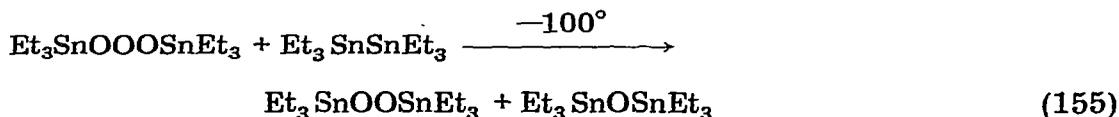
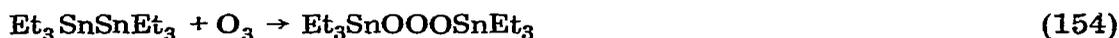


Bei der Ozonolyse von Tetraäthylstannan in aprotischem Medium entsteht ein Peroxid, dessen Identifizierung durch unübersichtliche Folgereaktionen verhindert wurde [25, 31]. In Anwesenheit von Wasser konnten hingegen Triäthylzinnhydroperoxid, Wasserstoffperoxid sowie Tetraäthyl-1,2-dihydroxydistannoxan identifiziert werden, letzteres vermutlich als Folgeprodukt von (nicht nachgewiesenem) Diäthyl(hydroxy)stannylhydroperoxid [36]:



Hexaäthyl-distannan reagiert mit überschüssigem Ozon im Sauerstoffstrom bei

–100° zu einem annähernd äquimolaren Gemisch von $\text{Et}_3\text{SnOOSnEt}_3$ und $\text{Et}_3\text{SnOOSnEt}_3$, bei Raumtemperatur aber nur zu $\text{Et}_3\text{SnOSnEt}_3$. Als Primärschritt wird die Bildung eines Trioxids vorgeschlagen [30]:



Die Reaktion von Hexaäthyl-distannoxan mit Ozon ist 1. Ordnung bezüglich $\text{Et}_3\text{SnOSnEt}_3$ und O_3 und führt zu peroxidischen Produkten, die versuchsweise als $\text{Et}_3\text{SnOSnEt}_2(\text{OOH})$ und $\text{Et}_3\text{SnO}(\text{SnEt}_2\text{O})_2\text{SnEt}_2(\text{OOH})$ formuliert werden [28].

Durch Ozonolyse von Triäthylzinnchlorid in Hexan bei 0° wurde neben Acetaldehyd ein Addukt der Zusammensetzung $\text{EtSnOCl} \cdot 2 \text{Et}_3\text{SnCl} \cdot \text{O}_3$ erhalten, das bei Raumtemperatur langsam unter Bildung von $\text{EtSnOCl} \cdot \text{Et}_3\text{SnCl}$ und Acetaldehyd zerfällt [26, 32]. Einwirkung eines O_3/O_2 -Gemischs auf Diäthylzinn-dichlorid führt zu $\text{EtCl}_2\text{SnOOH} \cdot \text{Et}_2\text{SnCl}_2$, Acetaldehyd und Essigsäure [29].

B. Struktur

Abgesehen von einem thermochemisch zu 49 kcal mol⁻¹ bestimmten Wert der OO-Bindungsdissoziationsenergie in $\text{Et}_3\text{SnOOCMe}_3$ und $\text{Et}_3\text{SnOOCMe}_2\text{Ph}$ [119] sind keine strukturellen Informationen über Organozinnverbindungen verfügbar.

C. Thermische Stabilität und Thermolyseprodukte

Nach dem derzeitigen Kenntnisstand neigen Organozinnperoxide bevorzugt zu radikalischen Thermolysereaktionen. Hinweise auf die Auslösung von Olefinpolymerisationen finden sich in [33, 34, 45, 76, 108, 134, 137].

1. Bis(triorganylstannyl)peroxide

Die bekannten Bis(stannyl)peroxide sind erheblich instabiler als die entsprechenden Verbindungen der leichteren Elemente der 4. Hauptgruppe [4, 5]. Die beiden Bis(trialkylstannyl)peroxide sind beständiger als Bis(triphenylstannyl)peroxid. Letzteres zersetzt sich bei Raumtemperatur spontan unter Wärmeabgabe. Nach Hydrolyse der Zerfallsprodukte wurden $[\text{Ph}_2\text{SnC}]_x$, Ph_3SnOH und Phenol isoliert [137]. Der Thermolysemechanismus ist nicht bekannt.

Nach Aleksandrov et al. [4, 5, 11, 13, 33, 34, 45] zerfällt Bis(triäthylstannyl)peroxid bei 0° innerhalb eines Tages, bei 60° explosionsartig nach 2-3 Minuten. Es katalysiert die Polymerisation von Acrylnitril und Methacrylsäuremethylester. In n-Nonan ist die Thermolysereaktion von 1. Ordnung mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von 14 kcal mol⁻¹. Der Zerfall ist induziert, die Geschwindigkeitskonstante nimmt mit der Anfangskonzentration des Peroxids zu. Als End-

produkt entsteht ein äquimolares Gemisch von Diäthylzinnoxid und Triäthyl-
(äthoxy)stannan:



Bis(tri-n-propylstannyl)peroxid ist stabiler als die Äthylverbindung und zersetzt sich vollständig erst im Verlauf einiger Tage [137].

Die nach Gl. (120) dargestellten polymeren Zinnperoxide $[\text{R}_2\text{SnOO}]_x$ zerfallen nur langsam unter Verlust des peroxidischen Sauerstoffs, ihre Stabilität nimmt in der Reihenfolge $\text{R} = \text{Et} < \text{Bu} < \text{Me}$ zu. Möglicherweise ist die grössere Reinheit der Präparate dafür verantwortlich, dass sie beständiger als die polymeren Siliciumperoxide (Abschnitt II A. 1) zu sein scheinen [76].

2. (Triorganylstannyl)hydroperoxide

Bei der Thermolyse von Trimethylstannylhydroperoxid in Dioxan bei 50-90° bzw. in Acetonitril bei 40-60° entstanden die folgenden Produkte (in Mol pro Mol Peroxid): Me_3SnOH (0.47 in Dioxan/0.69 in Acetonitril), Me_2SnO (0.49/0.31), MeOH (0.40/0.25), O_2 (0.24/0.30), Acetamid (—/0.51). In Acetonitril ist die Reaktionsordnung 1, in Dioxan zu Beginn der Reaktion Null, später 1 (induzierter Zerfall?). Die scheinbare Aktivierungsenergie wurde in Acetonitril zu 10.8 ± 1 kcal mol⁻¹, in Dioxan zu 20 ± 1 kcal mol⁻¹ (Anfangskonzentration 0.17 M) bzw. 26 ± 1 kcal mol⁻¹ (Anfangskonzentration 0.013 M) bestimmt. Der Zerfallsmechanismus ist nicht bekannt [74].

Über den Zerfall des thermisch wenig stabilen Triphenylstannylhydroperoxids liegen keine kinetischen Untersuchungen vor. Als Zersetzungsprodukte wurden $[\text{Ph}_2\text{SnO}]_x$ und Phenol isoliert [74]. Bei der Thermolyse in Benzol, Toluol, Dioxan oder Acetonitril bei 10-40° erhielten andere Autoren $[\text{Ph}_2\text{SnO}]_x$, Ph_3SnOH , PhOH und O_2 [163]. Der Zerfall ist heterolytisch, die Polymerisation olefinischer Monomere wird nicht katalysiert. Das Lösungsmittel beeinflusst die Halbwertszeit des Peroxids, es hat aber nur einen geringen Effekt auf das Geschwindigkeitsverhältnis der konkurrierenden Zerfallsreaktionen (161a) und (161b):

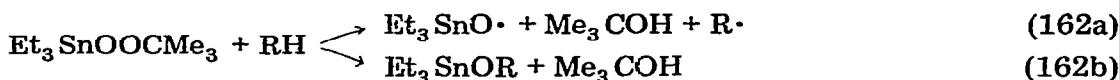


3. Alkyl(triorganylstannyl)peroxide, Poly(alkylperoxy)stannane und verwandte Peroxide

Von allen Organozinnperoxiden weisen die Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{-SnOOR}'$ im allgemeinen die grösste thermische Stabilität auf. Sie sind kaum explosiv, verpuffen aber häufig bei raschem Erhitzen [137]. Ausser von den Substituenten am Zinnatom wird das thermische Verhalten wesentlich vom Al-

kylrest R' beeinflusst. So zerfällt Et_3SnOOEt in Lösung bei Raumtemperatur verhältnismässig schnell [6, 39, 43], während $\text{Et}_3\text{SnOOCMe}_3$ unter vergleichbaren Bedingungen recht stabil ist [42-44, 46]. Die meisten Alkyl(trialkylstannyl)peroxide sind bei 20° über längere Zeit beständig [55], die Verbindungen mit kleinen Alkylresten lassen sich unzersetzt destillieren, die höhermolekularen zersetzen sich unter Bildung der Dialkylzinnoxide [133]. Peroxide der Typen RSn(OOR')_3 und Sn(OOR')_4 konnten wegen ihrer thermischen Instabilität nicht isoliert werden [46].

Das thermische Verhalten des *t*-Butyl(triäthylstannyl)peroxids ist verhältnismässig gut untersucht, die Ergebnisse sind aber nicht frei von Widersprüchen. Es zerfällt schneller als das elementhomologe $\text{Et}_3\text{SiOOCMe}_3$ [42]. Die scheinbare Aktivierungsenergie der Homolyse ist konzentrationsabhängig, sie wurde zu 30.6-34.3 kcal mol⁻¹ [42-44, 46] bzw. zu 40-42 kcal mol⁻¹ [128] bestimmt. Die Reaktion gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Hauptprodukte des Zerfalls in Dodecan sind $[\text{Et}_2\text{SnO}]_x$, $\text{Et}_3\text{SnOSnEt}_3$, $\text{Et}_3\text{SnOH} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, Me_3COH , Me_2CO , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 und das Dimerisierungsprodukt der Dodecylradikale. In [42, 43] wird zwischen einem induzierten Zerfall ($E_A = 43.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) und einem nichtinduzierten Zerfall ($E_A = 31.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) unterschieden; ausser den genannten Zerfallsprodukten trat auch $\text{Et}_2(\text{EtO})\text{SnOCMe}_3$ auf, dessen Bildung als Hinweis auf eine mit dem radikalischen Weg konkurrierende molekulare Umlagerung gewertet wird. Eine Diskussion der primären Zerfallsreaktionen findet sich in [14]. Hier werden zusätzlich auch bimolekulare Reaktionen zwischen dem Peroxid und dem Lösungsmittel formuliert:



Bei niedrigen Anfangskonzentrationen entstehen Produkte, die auf Abwesenheit freier Triäthylstannoxyradikale hinweisen. Temperaturerhöhung führt zu Reaktionen unter hauptsächlichlicher Beteiligung von $\text{Et}_3\text{SnO}\cdot$ und $\text{Me}_3\text{CO}\cdot$ (Bildung von Et_2SnO und Me_2CO , Erhöhung des Anteils der gasförmigen Produkte). Die Thermolyse von $\text{Et}_3\text{SnOOCMe}_3$ wird durch $[\text{Et}_2\text{SnO}]_x$ und $\text{Et}_3\text{SnOSnEt}_3$ beschleunigt, beide Stoffe nehmen vermutlich an Radikalreaktionen teil [39].

Im Zusammenhang mit der Photooxydation von Tetraäthylstannan und Hexaäthylstannan (s. Abschnitt IV A. 5) wurde zusätzlich die thermische Reaktion dieser beiden Verbindungen mit $\text{Et}_3\text{SnOOCMe}_3$ untersucht [38]. Zugabe von Et_4Sn zu einer Lösung des Peroxids in Decan beeinflusst die Zerfallsgeschwindigkeit bei 160° nur geringfügig, $\text{Et}_3\text{SnSnEt}_3$ wirkt dagegen stark beschleunigend. Beim Zerfall des Peroxids in Et_4Sn bzw. in $\text{Et}_3\text{SnSnEt}_3$ /Decan entstehen im wesentlichen die gleichen Produkte wie in reinem Decan, allerdings mit sehr unterschiedlichen relativen Anteilen. In Gegenwart von $\text{Et}_3\text{SnSnEt}_3$ tritt zusätzlich $\text{Et}_3\text{SnOCMe}_3$ auf. Der Kettenstart wird vermutlich durch die Homolyse des Peroxids ausgelöst. Bei Anwesenheit von Et_4Sn läuft an Stelle einer Wasserstoffabstraktion die Reaktion (163) bevorzugt ab. Die *t*-Butoxyradikale



reagieren mit dem Peroxid und mit Et_4Sn unter Bildung von *t*-Butanol. Bei 170° nimmt 0.54 Mol Et_4Sn pro Mol Peroxid an der Reaktion teil. In Decan/

$\text{Et}_3\text{SnSnEt}_3$ gehorcht der Zerfall des Peroxids nach Ablauf einer anfänglichen Reaktionsphase einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung ($E_A = 15 \text{ kcal mol}^{-1}$). Neben der radikalischen Zersetzung wird eine molekulare Parallelreaktion vermutet (Gl. 164):

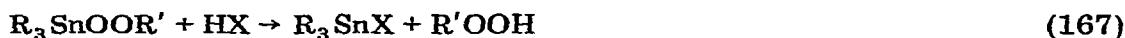
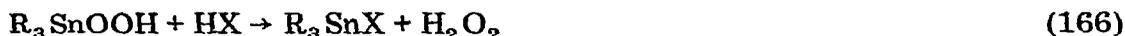
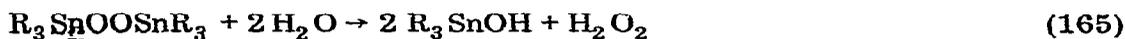


Die Kenntnisse über das thermische Verhalten sonstiger Alkyl(triorganylstannyl)peroxide sind beschränkt. *s*-Butyl(triäthylstannyl)peroxid zerfällt in Decan nach einer Reaktion 1. Ordnung ($E_A = 27 \text{ kcal mol}^{-1}$) zu $[\text{Et}_2\text{SnO}]_x$, $\text{Et}_3\text{SnOSnEt}_3$, MeEtCO und C_2H_6 [24]. Cumyl(triäthylstannyl)peroxid ist weniger stabil als die entsprechenden Derivate des Siliciums und Germaniums [167]. Seine Thermolysereaktion ist ebenfalls 1. Ordnung. Die in Kohlenwasserstoffen entstehenden Zerfallsprodukte lassen sich durch Reaktionen der Radikale $\text{Et}_3\text{SnO}\cdot$ und $\text{Me}_2\text{PhCO}\cdot$ erklären [38, 41].

Die scheinbaren Aktivierungsenergien für den Zerfall von zwei cyclischen Peroxiden des Typs (VI) wurden zu $18.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (für $\text{R} = \text{n-Bu}$, $\text{R}' = \text{n-C}_5\text{H}_{11}$, $\text{R}'' = \text{H}$) bzw. $22.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (für $\text{R} = \text{n-Bu}$, $\text{R}' = \text{Ph}$, $\text{R}'' = \text{H}$) bestimmt [76]. Im Falle der Phenylverbindung isolierte man nach Behandlung des Thermolysats mit Chlorwasserstoff in Dichlormethan die folgenden definierten Produkte (in Mol pro Mol Peroxid): $(\text{n-Bu})_2\text{SnCl}_2$ (0.84), PhC(O)H (0.29), PhC(O)OH (0.35), O_2 (0.31).

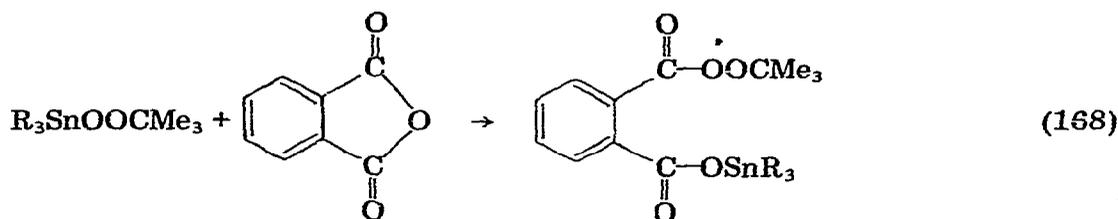
D. Reaktionen

Die chemischen Eigenschaften der Organozinnperoxide haben bisher nur ein relativ geringes Interesse gefunden. Nahezu alle Vertreter sind stark hydrolyseempfindlich. Alkyl(triphenylstannyl)peroxide werden durch Feuchtigkeit rascher angegriffen als die entsprechenden Trialkylstannylperoxide [137]. Lediglich die cyclischen Peroxide (V) hydrolysieren nicht an der Luft [3]. Ebenso wie die Umsetzungen mit Chlorwasserstoff [137] bzw. Essigsäure [74] erfolgen die Hydrolysereaktionen grundsätzlich unter Spaltung der SnO-Bindungen [6, 13, 29, 34, 46, 137, 163]

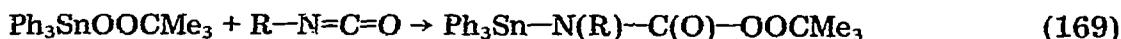


Als Primärschritt bei der schwefelsäurekatalysierten thermischen Zersetzung von Triphenylstannylhydroperoxid in Dioxan wird wie bei der entsprechenden Germaniumverbindung eine schnelle Protolyse zu Triphenylzinnhydroxid und H_2O_2 angenommen [163].

Unter SnO-Heterolyse verlaufen ferner die Additionsreaktionen einiger Alkyl-(triorganylstannyl)peroxide mit Phthalsäureanhydrid [55] bzw. mit Alkylisocyanaten [54]:



(R = n-Bu, Ph)



(R = Me, Et, n-Bu)

(VII)

Aus $Ph_3SnOOCMe_2Ph$ und Phthalsäureanhydrid entstehen nur nichtperoxidische Produkte. Durch Spaltung der Peroxocarbamate (VII) mit *t*-Butylhydroperoxid wird das Stannylperoxid $Ph_3SnOOCMe_3$ zurückgebildet. Auch Cumyl-(triphenylstannyl)- und *t*-Butyl(tri-*n*-butylstannyl)peroxid reagieren mit Isocyanaten zu relativ instabileren Peroxocarbamaten.

Das *t*-Butyl(trimethylstannyl)peroxid ist in Benzol teilweise assoziiert sowie zur Komplexbildung mit *t*-Butylhydroperoxid befähigt [55]. Zwischen *t*-Butyl-(tri-*n*-butylstannyl)peroxid und Triäthylamin findet bei Raumtemperatur keine Reaktion statt [46]. Durch Reduktion von Alkyl(stannyl)peroxiden mit Wasserstoff entstehen R_3SnOH und der entsprechende Alkohol [133].

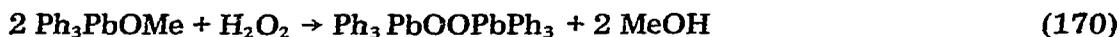
Mit Ausnahme der bereits erwähnten Umlagerungen von Acyl(stannyl)peroxiden und der thermischen Zersetzung des Triphenylstannylhydroperoxids sind keine weiteren OO-Heterolysen zweifelsfrei belegt. Wie die meisten Thermolysen von Organzinnperoxiden verlaufen auch die UV-Photolysen von $Et_3SnOOSnEt_3$ [18] und $Et_3SnOOCMe_3$ [120] unter radikalischer Spaltung der OO-Bindung

V. Organobleiperoxide

A. Darstellung

1. Bis(triorganylplumbyl)peroxide

Als einzige Verbindung dieses Typs ist Bis(triphenylplumbyl)peroxid beschrieben. Es entsteht als kristallines, vermutlich mit Ph_3PbOOH verunreinigtes Produkt aus Triphenyl(methoxy)plumban und Wasserstoffperoxid in Diäthyläther, jedoch nicht aus Triphenylbleibromid und Na_2O_2 bzw. $NaNH_2/H_2O_2$ [137].

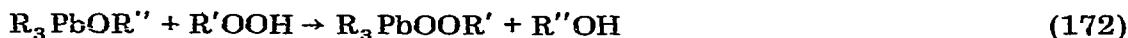


2. (Triorganylplumbyl)hydroperoxide

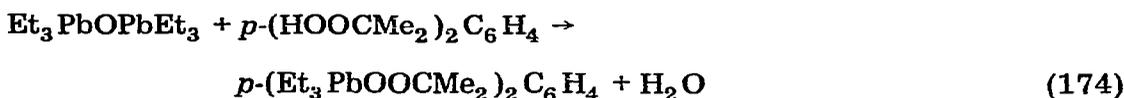
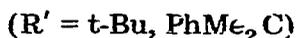
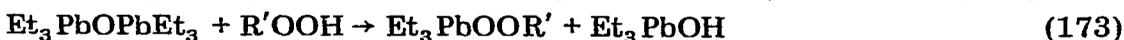
Verbindungen des Typs R_3PbOOH sind bislang nicht isoliert. Die Ozonolyse von Et_3PbCl soll über $Et_2PbCl(OOH)$ verlaufen, das zu $EtPbOCl$ und $EtOH$ zerfällt [29, 32].

3. Alkyl(triorganylplumbyl)peroxide

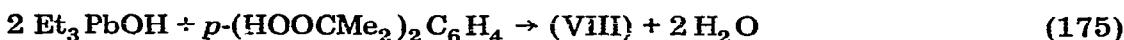
Während Trialkyl- und Triarylbleibromide auch in Gegenwart von Ammoniak oder Pyridin nicht mit Alkylhydroperoxiden reagieren, gelingt die Darstellung der Alkyl(triorganylplumbyl)peroxide durch Umsetzung der Bleibromide mit wasser- und alkoxidfremen Natrium(alkyl)peroxiden oder durch Umsetzung der Bleialkoxide mit freien Alkylhydroperoxiden [132, 137]:



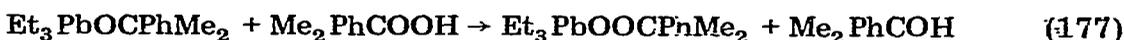
Hexaäthyldiplumbosan wird wie die entsprechende Zinnverbindung durch Alkylhydroperoxide gespalten [10, 12, 13]. Das Diperoxid (VIII) entsteht auch aus Triäthylbleihydroxid und dem entsprechenden organischen Dihydroperoxid



(VIII)



[9]. Im Gegensatz zu Tetraäthylplumban reagiert Hexaäthyldiplumban bei Raumtemperatur mit Cumylhydroperoxid, wobei die nach Gl. (176) entstehenden Oxydationsprodukte des Diplumbans sich mit überschüssigem Hydroperoxid zum Alkyl(plumbyl)peroxid umsetzen [9, 11]:



Bei der Photooxydation von Tetraäthylplumban oder Hexaäthyldiplumban entsteht $Et_3PbOOEt$ als Primärprodukt mit 19-24% Ausbeute. Es zerfällt in $Et_3PbO\cdot$ und $EtO\cdot$ bzw. reagiert mit Et_4Pb zu Et_3PbOEt [21]. In früheren Arbeiten [11, 25] wurde $Et_3PbOOPbEt_3$ als Zwischenprodukt diskutiert, es konnten aber keine peroxidischen Spezies nachgewiesen werden.

4. Acyl(triorganylplumbyl)peroxide

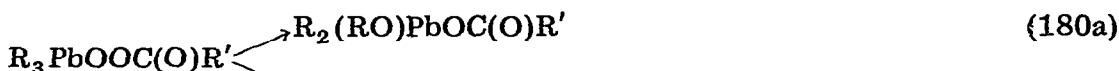
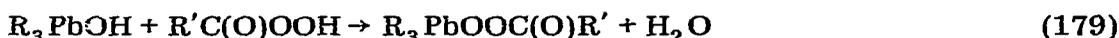
Auf Grund ihrer Basizität reagieren Triorganylbleihydroxide leicht mit Peroxocarbonsäuren zu Acyl(plumbyl)peroxiden, die aber ebensowenig wie die entsprechenden Silicium-, Germanium- und Zinnverbindungen in Substanz isoliert werden konnten [13, 61, 109, 110, 144, 145]. Die Zersetzung der Acyl(plumbyl)peroxide erfolgt bei Raumtemperatur relativ langsam, so dass sie mit herkömmlichen kinetischen Methoden verfolgt werden kann. Die Thermolysen sind in der Regel keine einheitlichen Reaktionen, sie gehorchen aber näherungsweise einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung (Tabelle 3). Triäthylbleihydro-

TABELLE 3
IN LÖSUNG DARGESTELLTE ACYL(TRIORGANYLPLUMBYL)PEROXIDE

Peroxid	Zerfall nach	Lösungsmittel	E_A (kcal mol ⁻¹)	Literatur
Ph ₃ PbOOAc	180a	—	—	144
Ph ₃ PbOOC(O)(n-C ₉ H ₁₉)	180a/180b	Methanol	16.8	61
	—	Benzol	—	145
(p-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ PbOOC(O)(n-C ₉ H ₁₉)	nur 180a	Methanol	17.5	145
Et ₃ PbOOAc	180a/180b	Wasser	19	109
Et ₃ PbOOC(O)(n-C ₉ H ₁₉)	überwiegend	Methanol	21	145
	nach 180b	Benzol	19.5	144, 145
Et ₂ Pb(OOAc) ₂	180a/180b	Methanol	12.3-15.3 ^a	110
Et ₂ (OH)PbOOAc	—	Methanol	—	110
Et ₂ Pb{OOC(O)(n-C ₅ H ₁₁) ₂ }	—	Methanol	—	110
Et ₂ Pb[OOC(O)(n-C ₉ H ₁₉) ₂]	180b	2-Äthoxyäthanol	—	110

^a In Abhängigkeit von der Anfangskonzentration.

xid reagiert auch bei -10° schnell mit Peroxocarbonsäuren. Das Schicksal des peroxidischen Sauerstoffs unter diesen Bedingungen ist allerdings ungeklärt. Es konnten nur die Triäthylbleicarboxylate, aber kein elementarer Sauerstoff nachgewiesen werden [13, 144].



Acetyl(triäthylplumbyl)peroxid zerfällt in wässriger Lösung über die konkurrierenden Reaktionen (180a/b), wobei das nach (180a) entstehende Isomere mit dem Lösungsmittel weiterreagiert [109]. Die Aktivierungsenergien der beiden Prozesse besitzen annähernd den gleichen Wert. Bei verschiedenen Thermolyseversuchen im Temperaturbereich 0-35° wurden die folgenden Zersetzungsprodukte isoliert (in Mol pro Mol Peroxid): O₂ (0.34-0.35), EtOH (0-0.30), Et₂PbO (0.03-0.04), Et₃PbOAc (0.68-0.71), Et₂Pb(OH)OAc (0.27-0.28), Et₂Pb(OH)₂, Et₂Pb(OAc)₂.

In [110] sind Bildung und Zerfall einiger Acylperoxide beschrieben, die aus Et₂Pb(OH)₂ und Peroxocarbonsäuren erhalten wurden. Bei der Zersetzung von Et₂Pb[OOC(O)Me]₂ in Methanol bei -10° entstanden die folgenden Produkte (in Mol pro Mol Diperoxid): Et₂Pb(OH)₂ (0.54), Et₂Pb(OAc)₂ (0.34), Pb(OAc)₂ (0.09), AcOMe (1.0), O₂ (0.92), CH₄ (0.04), CO₂ (0.04). Der Zerfall von Et₂(OH)PbOOC(O)Me unter analogen Bedingungen lieferte: Et₂Pb(OH)₂ (0.71), Et₂Pb(OAc)₂ (0.14), Pb(OAc)₂ (0.14), AcOMe (0.5) sowie O₂. Aus Et₂Pb(OH)₂ und Peroxocaprinsäure in Methanol entsteht über 1 Mol Methylhexanoat pro Mol zerfallenem Peroxid, vermutlich durch Methanolyse intermediär gebildeter Bleiverbindungen. In 2-Äthoxyäthanol als Lösungsmittel zersetzt sich Et₂Pb[OOC(O)-n-C₉H₁₉]₂ quantitativ unter Bildung von Et₂Pb[OC(O)-n-C₉H₁₉]₂ und Sauerstoff.

B. Thermische Stabilität und Thermolyseprodukte

Organobleiperoxide weisen von allen Organoelementperoxiden der 4.

Hauptgruppe die vergleichsweise geringste Stabilität auf. Bis(triphenylplumbyl)peroxid verliert in zwei Tagen bei Raumtemperatur seinen peroxidischen Sauerstoff fast vollständig [137]. Auch Alkyl(trialkylplumbyl)peroxide zerfallen bei Raumtemperatur ziemlich schnell, während Alkyl(triarylplumbyl)peroxide über längere Zeit beständig sind. Die Peroxide des Typs R_3PbOOR' zersetzen sich nach einem Radikalmechanismus und katalysieren Olefinpolymerisationen [21, 136, 137]. Bei der Thermolyse von $Ph_3PbOOCMe_2Ph$ [167] und $Et_3PbOOCMe_3$ [44] treten autokatalytische Effekte auf, die möglicherweise auf die intermediäre Bildung eines instabilen Peroxids $R_3Pb[OPbR_2]_xOOR'$ unter Mitwirkung des Zerfallsprodukts $[R_2PbO]_x$ zurückzuführen sind. Die scheinbare Aktivierungsenergie für den Zerfall von $Et_3PbOOCMe_3$ in Kohlenwasserstoffen wurde bei einer Anfangskonzentration von 0.05 bzw. 0.1 M zu 28.6 bzw. 24.5 kcal mol⁻¹ bestimmt.

C. Reaktionen

Alle Organobleiperoxide sind hydrolyseempfindlich. Bei der Reaktion mit Wasser oder Chlorwasserstoff erfolgt stets Heterolyse der PbO-Bindung [9, 132, 136, 137]. Heterolysen der OO-Bindung sind nicht beschrieben. $Et_3PbOOCMe_2Ph$ reagiert heftig mit Eisessig zu Et_3PbOAc , in Hexan setzt es sich bei 14-16° langsam mit Hexaäthylplumban zu $Et_3PbOPbEt_3$ und $Et_3PbOCMe_2Ph$ um [9]. Der Einfluss von $Et_3PbOOCMe_3$ auf die O₂-Absorption durch Tetraäthylblei ist in [89] untersucht. Die Festigkeitseigenschaften von Polyolefinen werden durch Behandlung mit $Ph_3PbOOCPh_3$ verbessert [131].

VI. Triorganylelementperoxy-Radikale

Radikale des Typs $R_3EOO\cdot$ (E = Si, Ge, Sn, Pb), die als Zwischenstufen bei Autoxydationsreaktionen elementorganischer Verbindungen vermutet werden, konnten vor kurzem auf folgenden Wegen in Cyclopropan oder Hexadeuterobenzol bei tiefen Temperaturen erzeugt und ESR-spektroskopisch untersucht werden [48]:



Ihre Stabilität nimmt in der Reihenfolge $Me_3PbOO\cdot > Me_3SnOO\cdot > Me_3GeOO\cdot \sim Me_3SiOO\cdot$ ab. Oberhalb von ca. -127° konnte $Me_3SiOO\cdot$ nicht mehr nachgewiesen werden, während $Me_3PbOO\cdot$ bis zum Siedepunkt von Cyclopropan (-33°) stabil ist. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die bei Schwingmahlung von Quarz beobachtete Bildung stabiler Radikale $\equiv SiOO\cdot$, deren Konzentration noch bei Raumtemperatur chemisch und ESR-spektroskopisch bestimmt werden konnte [141, 142].

VII. Zusammenfassung und Tabellen der Organoelementperoxide

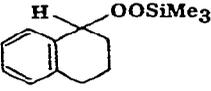
In den zwei Jahrzehnten seit der erstmaligen Synthese des Bis(trimethylsilyl)peroxids durch Berry [49] bzw. Hahn und Metzinger [98] wurden nahezu 200

TABELLE 4
ORGANOSILICIUMPEROXIDE

Peroxid	Ausb. (%)	Fp. (°C)	Sdp. (°C/mm)	n_D^{20} /°C	Spektren	Literatur
Me ₃ SiOOSiMe ₃	43		38/30	1.3970/20		98
		-40--39	38/30	1.3970/20	PMR	59
			36/30		IR, Raman	146
(n-Bu)Me ₂ SiOOSiMe ₂ (n-Bu)						118
Et ₃ SiOOSiEt ₃			62/0.02	1.4362/20	IR, Raman	146
PhMe ₂ SiOOSiMe ₂ Ph		32.5-33.5				22, 49, 103
					IR	156, 160
Ph ₂ MeSiOOSiMePh ₂	30	43.4-44.1				155
Ph ₃ SiOOSiPh ₃	53	140-141			IR	160
	30	ca. 85				80
		135-135.2			IR	69
					IR	159
						155
						49
[(p-Me-C ₆ H ₄) ₂ MeSiO] ₂	30	54.5-56.3				160
[(p-Me-C ₆ H ₄)Ph ₂ SiO] ₂	70	135			PMR	143
[(p-MeO-C ₆ H ₄)Ph ₂ SiO] ₂	64	112			PMR	143
(PhCH ₂) ₃ SiOOSi(CH ₂ Ph) ₃	37	110-111			IR	80
Me ₃ SiOOSiPh ₃	70	66.5-67				153
					IR	155
Me ₂ (n-Bu)SiOOSiPh ₃	35			1.5560/20		158
Et ₃ SiOOSiPh ₃	50	51.4-52.5				157
					IR	155
(n-Pr) ₃ SiOOSiPh ₃	50	35-36				157
					IR	155
(n-Bu) ₃ SiOOSiPh ₃	50	31-32				157
					IR	155
PhMe ₂ SiOOSiPh ₃		80-80.5				156, 159
					IR	155
Ph ₂ MeSiOOSiPh ₃						159
(p-MeC ₆ H ₄)Me ₂ SiOOSiPh ₃	50	77.4-78.3			IR	158
(p-MeOC ₆ H ₄)Me ₂ SiOOSiPh ₃	20	36-37.5			IR	158
(p-BrC ₆ H ₄)Me ₂ SiOOSiPh ₃	30	116-117			IR	158
Me ₃ SiOOH						98
Et ₃ SiOOH						24, 49
MePh ₂ SiOOH	54	40-41			IR	80
(p-MeC ₆ H ₄)Ph ₂ SiOOH	62,5	75				143
Ph ₃ SiOOH	56	110-112			IR	80
						49
(PhCH ₂) ₃ SiOOH	63	60-61			IR	80
(n-C ₆ H ₁₃) ₃ SiOOH	83			1.4550/20	IR	80
Me ₃ SiOO-n-Pr	91		42/50	1.3948/20		139
Me ₃ SiOO-n-Bu	89,5		46/35	1.4013/20		139
Me ₃ SiOOCMe ₃	54		41/41	1.3933/20		98
	89		79/215	1.3935/25		69, 84
	91		114(Zers.)		IR, Raman	146
Me ₃ SiOOCMe ₂ Et	84		78/95	1.4032/25	IR, PMR	94
Me ₃ SiOOCMe ₂ Ph	53		43/0.05	1.4780/25		69, 84
					IR	155
	75		176(Zers.)		IR, PMR	94
Me ₃ SiOOCPh ₂ Me	80-90		1.5330/20			152
					IR	155
Me ₃ SiOOCPh ₃	80-90	60-62				152
					IR	155

(wird fortgesetzt)

TABELLE 4 (Fortsetzung)

Peroxid	Ausb. Fp. (%)	Fp. (°C)	Sdp. (°C/mm)	n_D^{20}	Spektren	Literatur
	98		53/0.01	1.5102/25		67, 69, 84
Et ₃ SiOOCMe ₃	52		44-45/1	1.4178/20		125
	57		44-45.5/1	1.4181/20		37, 42
			38-40/0.05			103
	74		175 (Zers.)		IR, PMR	94
(n-Bu) ₃ SiOOCMe ₃	95		170 (Zers.)		IR, PMR	94
(n-Bu) ₃ SiOOCMe ₂ Ph	95		157 (Zers.)		IR, PMR	94
(CH ₂ =CH)Me ₂ SiOOCMe ₃			35/13	1.4133/20		107
(CH ₂ =CH)MeEtSiOOCMe ₃	58		31/4	1.4202/20		107, 170
(CH ₂ =CH)Me(n-Pr)SiOOCMe ₃			65/12	1.4290/20		107
(CH ₂ =CH)MeEtSiOOCMe ₂ Et	59		38/1-2	1.4308/20		105, 107
(CH ₂ =CH)MeEtSiOOCMe ₂ Ph	43		55/0.1	1.4910/20		105, 107
(CH ₂ =CH)Ph ₂ SiOOCMe ₂ Ph	92		155 (Zers.)		IR, PMR	94
(CH ₂ =CHCH ₂)Me ₂ SiOOCMe ₃	95		178 (Zers.)		IR, PMR	94
			25/0.5	1.4181/20		107
(CH ₂ Cl)Me ₂ SiOOCMe ₂ Ph	95		172 (Zers.)		IR, PMR	94
(MeO) ₃ SiOOCMe ₃			49/6			69, 102
Me ₂ PhSiOOCMe ₃			40/0.05	1.4762/25		69
Me ₂ PhSiOOCMe ₂ Ph	93		215 (Zers.)		IR, PMR	94
MePh ₂ SiOOCMe ₂ Ph	93		177 (Zers.)		IR, PMR	94
Ph ₃ SiOOCMe ₃		ca. 50				69
	95	62	205 (Zers.)		IR, PMR	94
					IR	155
Ph ₃ SiOOCMe ₂ Ph	85	68-69				162
	70	72	220 (Zers.)		IR, PMR	94
Ph ₃ SiOOCMePh ₂	80	90-91				162
					IR	155
Ph ₃ SiOOCPh ₃	96	198-199				60
	82	162-163				162
					IR	155
Me ₃ SiOOCH(Me)C(O)SiMe ₃			67-69/0.2		IR, PMR	1
Me ₃ SiOOCH(R)C(O)OSiMe ₃ (R = Adamantyl)		(fl.)			PMR	2
Me ₃ SiOOC(Me) ₂ C(O)Ph						138
Me ₂ (Me ₃ CO)SiOSiMe ₂ (OOCMe ₃)						104
Ph ₃ SiOOCH(CCl ₃)OH	30	164-168 (Zers.)				127
Me ₂ Si(OOCMe ₃) ₂	76	(fl.)	185 (Zers.)		IR, PMR	94
Me ₂ Si(OOCMe ₂ Ph) ₂	85	(fl.)	142 (Zers.)		IR, PMR	94
Et ₂ Si(OOCMe ₃) ₂	60		40/1	1.4149/25		69, 84
Ph ₂ Si(OOCMe ₃) ₂			110/0.001	1.5103/25		69, 84
	89		165 (Zers.)		IR, PMR	94
(CH ₂ =CH)MeSi(OOCMe ₃) ₂	50		90-91/20	1.4210/20		107, 170
			79/11			170
			41-42/1			170
	92		170 (Zers.)		IR, PMR	94
(CH ₂ =CH)EtSi(OOCMe ₃) ₂	60		63/2	1.4241/20		107, 170
			159 (Zers.)			170
(CH ₂ =CH)(n-Pr)Si(OOCMe ₃) ₂	45		76/1-1.5	1.4269/20		105, 107
(CH ₂ =CH)PhSi(OOCMe ₃) ₂	95	(fl.)	137 (Zers.)		IR, PMR	94
(CH ₂ =CH)MeSi(OOCMe ₂ Et) ₂	58		62/0.5-1	1.4312/20		105, 107
(CH ₂ =CH)(n-Pr)Si(OOCMe ₂ Et) ₂	66		56/0.05	1.4359/20		105, 107

(wird fortgesetzt)

TABELLE 4 (Fortsetzung)

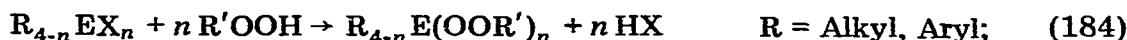
Peroxid	Ausb. (%)	Fp. (°C)	Sdp. (°C/mm)	n_D^{20} °C	Spektren	Literatur
$(CH_2=CHCH_2)MeSi(OOCMe_3)_2$	40		81/0.1 170 (Zers.)	1.4128/20		105, 107 90, 94
$HSi(OOCMe_3)_3$	55	(fl.)	120 (Zers.)		IR, PMR	90, 94
$MeSi(OOCMe_3)_3$	56		50/0.1	1.4092/25		69, 84
	78	(fl.)	150 (Zers.)		IR, PMR	90, 94
$MeSi(OOCMe_2Ph)_3$	57	(fl.)	100 (Zers.)		IR, PMR	90, 94
$n-C_6H_{13}Si(OOCMe_3)_3$	76	(fl.)	164 (Zers.)		IR, PMR	94
$n-C_6H_{13}Si(OOCMe_2Ph)_3$	95	(fl.)	154 (Zers.)		IR, PMR	94
$n-C_{12}H_{25}Si(OOCMe_3)_3$	90	(fl.)	155 (Zers.)		IR, PMR	94
$n-C_{12}H_{25}Si(OOCMe_2Ph)_3$	95	(fl.)	152 (Zers.)		IR, PMR	94
$CH_2=CHSi(OOCMe_3)_3$	40		78/1 147.5 (Zers.)	1.4237/20		170 170
				1.4223/20		107
	86	(fl.)	154 (Zers.)		IR, PMR	90, 94
$CH_2=CHSi(OOCMe_2Ph)_3$	93	(fl.)	140 (Zers.)		IR, PMR	90, 94
$CH_2=CHCH_2Si(OOCMe_3)_3$	80	(fl.)	174 (Zers.)		IR, PMR	90, 94
$PhSi(OOCMe_2Ph)_3$	61	(fl.)	(Zers. bei 20°)		IR, PMR	90, 94
$CF_3CH_2CH_2Si(OOCMe_3)_3$	80	(fl.)	177 (Zers.)		IR, PMR	94
$CH_2=C(Me)CH_2OCH_2CH_2CH_2$	70	(fl.)	193 (Zers.)		IR, PMR	90, 94
$(Me_3COO)_3Si$ $OCNCH_2CH_2C\bar{H}_2Si(OOCMe_3)_3$	88	(fl.)	140 (Zers.)		IR, PMR	90, 94
$Si(OOCMe_3)_4$		35-40				69, 84
	64	53	135 (Zers.)		IR, PMR	90, 94
$Si(OOCMe_2Ph)_4$	64	(fl.)	<100 (Zers.)		IR, PMR	90, 94
$Me_3SiOGePh_3$	70-80	59-60				153, 164
					IR	155
$Et_3SiOGePh_3$	70	40-41				166
					IR	155
$(n-Pr)_3SiOGePh_3$	60	35.2-36.2				166
$(n-Bu)_3SiOGePh_3$	48	31-32				166
					IR	155
$(n-C_5H_{11})_3SiOGePh_3$	50			1.5299/20		166
$Me_2PhSiOGePh_3$						164
					IR	155
$Ph_3SiOGePh_3$	85	142-142.5				153
					IR	155
$Ph_3SiOOSbPh_4$	70-90	105-108				130
$(Ph_3SiOO)_2SbPh_3$	82	120 (Zers.)				124
$Me_3SiOOSO_2OSiMe_3$	100	-11-12			IR, PMR	53, 59

Organoelementperoxide von Elementen der 4. Hauptgruppe ausser Kohlenstoff beschrieben (Tabellen 4 bis 7). Obwohl die Autoxydation, Photooxygenierung oder Ozonolyse elementorganischer Verbindungen in einer Reihe von Fällen nachweislich über peroxidische Zwischenstufen verläuft, sind diese Reaktionen wegen ihrer komplexen Natur und der häufig zu verzeichnenden Ausbeuteminderung durch unkontrollierbare Folgeprozesse nur von untergeordneter präparativer Bedeutung. Allgemein anwendbar ist hingegen die gezielte Synthese unter nucleophiler Substitution einer geeigneten funktionellen Gruppe durch einen vorgegebenen peroxidischen Reaktionspartner:

TABELLE 5
ORGANOGERMANIUMPEROXIDE^a

Peroxid	Ausb. (%)	Fp. (°C)	Sdp. (°C/mm)	n_D^{20}	Spektren	Literatur
Et ₃ GeOOGeEt ₃	77		56-57/0.05	1.4603/20		15, 22, 123, 137
(n-Pr) ₃ GeOOGe(n-Pr) ₃			65/0.05-0.1	1.4608/26	IR	86, 87
Ph ₃ GeOOGePh ₃	83	126-128				137
	60	147-148				78
		146-148				135
[(<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄)Ph ₂ GeO] ₂	57	134-137				78
Ph ₃ GeOOH	60	137.5-138.0			PMR	78
		135-136.5				77
		134-135				163
(<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄)Ph ₂ GeOOH	42	81-81.5			PMR	78
(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄)Ph ₂ GeOOH	98			1.6237/20	PMR	78
(cyclo-C ₆ H ₁₁) ₃ GeOOH	65	180-182 (Zers.)			PMR	78
Me ₃ GeOOC ₁₀ H ₁₇ ^b			65(Bad)/0.5		IR	87
(CH ₂ =CH)Me ₂ GeOOCMe ₃			55-60/12			107
Et ₃ GeOOCMe ₃	80; 55		78-79/14-15	1.4368/20		137
(n-Pr) ₃ GeOOCMe ₃			35/0.001	1.4383/26	IR	86, 87
(n-Pr) ₃ GeOOC ₁₀ H ₁₇ ^b			70(Bad)/0.01	1.4779/26		86, 87
Ph ₃ GeOOCMe ₃	92	55-57				135, 137
Ph ₃ GeOOCMe ₂ Ph	78	106-108				137
		104-106				135
Ph ₃ GeOOCPh ₃	54	193-195				137
		188-195				135
Ph ₃ GeOOCH(CCl ₃)OH	85	182-183				127
Ph ₃ GeOO(C ₉ H ₉ O) ^c	86	159-161				137
Ph ₃ GeOOC ₁₀ H ₁₁ ^d	95	112-114				137
(n-Pr) ₂ Ge(OOC ₁₀ H ₁₇) ₂ ^b			>95(Bad)/0.01			86, 87
(CH ₂) ₅ >Ge(OOCMe ₃) ₂		-35	60/0.001	1.4553/26	IR	87
			65/0.2			86
Ge(OOC ₁₀ H ₁₇) ₄ ^b		84-85				86, 87
Ph ₃ GeOOSbPh ₄		118-120 (Zers.)				130
Ph ₃ GeOOTlEt ₂		115-116 (Zers.)				126

^a Peroxide des Typs R₃GeOOSiR'₃ s. Tabelle 4. ^b C₁₀H₁₇ = Decahydro-9-naphthyl. ^c C₉H₉O = 1-Isochromanyl. ^d C₁₀H₁₁ = 1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthyl



R' = Alkyl (n = 1-4), H (n = 1), R₃E (n = 1); X = Cl, Br, OH, OMe, NH₂, NR₂

In ihrer überwiegenden Mehrheit gehören die bislang dargestellten Verbindungen zur Klasse der Alkyl(triorganylelement)peroxide R₃EQOR' (E = Si, Ge, Sn, Pb). Die Zahl der Polyperoxide R_{4-n}E(OOR')_n (n > 1) nimmt vom Silicium zum Zinn rasch ab, während eine Bleiverbindung dieses Typs überhaupt noch nicht bekannt ist. Anders als bei den rein organischen Peroxiden sind nur wenige Hydroperoxide R₃EOOH (E = Si, Ge, Sn unter Ausschluss von Pb) eindeutig charakterisiert. Symmetrische Peroxide R₃EOOER₃ wurden von allen vier Elementen,

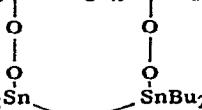
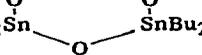
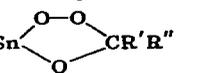
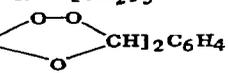
(Fortsetzung s.S. 44)

TABELLE 6
 ORGANOZINNPEROXIDE

Peroxid	Ausb. Fp. (%)	Fp. (°C)	Sdp. (°C/mm)	n_D^{20}	Spektren	Literatur
$\text{Et}_2 \cdot \text{nOOSnEt}_2$	47		0° (Zers.)			4,5,11,30, 33-35,45
$(i\text{-Pr})_3\text{SnOOSn}(i\text{-Pr})_3$	99		20° (Zers.)	1.4910/20		137
$\text{Ph}_3\text{SnOOSnPh}_3$			(fest) (20° Zers.)			137
$[\text{Me}_2\text{SnOO}]_x$						76
$[\text{Et}_2\text{SnOO}]_x$						76
$[(n\text{-Bu})_2\text{SnOO}]_x$						76
Me_3SnOOH	90	97-98				74
Ph_3SnOOH	45	75 (Zers.)				74
$(\text{Et}_3\text{SnOOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$		35-36				35
$\text{Et}_2\text{Sn}(\text{OOH})\text{OH}$		150-180				35
$\text{EtCl}_2\text{SnOOH} \cdot \text{Et}_2\text{SnCl}_2$						29, 32
$\text{EtSnOCl} \cdot 2 \text{Et}_3\text{SnCl} \cdot \text{O}_3$		117-119				26, 32
Me_3SnOOEt	89	95-97				137
$\text{Me}_3\text{SnOOCMe}_3$	83		56/12	1.4529/20		133,134, 137
$\text{Me}_3\text{SnOOCMe}_3 \cdot \text{HOOCMe}_3$	61		20/0.2		IR, PMR	55
$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SnOOCMe}_3$	66	28	32/0.3	1.4613/20	IR, PMR	55
Et_3SnOOEt			(fl.)			107
$\text{Et}_3\text{SnOO-}i\text{-Pr}$						6, 21
$\text{Et}_3\text{SnOO-}s\text{-Bu}$			67,5/0.5	1.4662/20		17
$\text{Et}_3\text{SnOOCMe}_3$	90		55/2	1.4669/20		24
	99		62-62.5/1			137
	92-98		56-57/2			40
			56-57/12(?)			134
			61-62/0.9			133
				1.4787/25		46
$\text{Et}_3\text{SnOOCMe}_2\text{Ph}$	91		86-87/0.04	1.5188/20		108
	15		105-110/1-2			137
	92		105-110/2			133, 134
$(i\text{-Pr})\text{Et}_2\text{SnOOEt}$						40
$(n\text{-Pr})_3\text{SnOOC}_6\text{H}_9^a$	79		71/0.04	1.5013/20		17
	97		109/0.1-0.2			137
			(teilw. Zers.)			134
$(n\text{-Pr})_3\text{SnOOC}_{10}\text{H}_{11}^b$	93	100-110				137, 134
		(Zers.)				
$(n\text{-Bu})_3\text{SnOOCMe}_3$	98		105-110/1			134, 133
	91		80-81/0.05	1.4670/20		137
	85		87/0.04			108
	84		71-72/0.001	1.4608/25		46
	45		<100 (Bad)/	1.4642/25		46
			0.001	1.4628/26		46
	100				IR, PMR	55
$(n\text{-Bu})_3\text{SnOOCMe}_2\text{Ph}$				1.5033/25		108
			110-120/0.01			46
			(teilw. Zers.)			
$(n\text{-Bu})_3\text{SnOOC}_{10}\text{H}_{17}^c$				1.4952/19.5		46
$(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_3\text{SnOOCMe}_3$	95	144-146				134, 137

(wird fortgesetzt)

TABELLE 6 (Fortsetzung)

Peroxid	Ausb. Fp. (%)	Fp. (°C)	Sdp. (°C/mm)	n_D^{20}	Spektren	Literatur
(cyclo-C ₆ H ₁₁) ₃ SnOOCMe ₂ Ph	96					137
Ph ₃ SnOOCMe ₃	83	63-65				137
	90	61-66			IR, PMR	55
Ph ₃ SnOOCMe ₂ Ph	85	114-115				137
	89	105-110			IR, PMR	55
Ph ₃ SnOOCPh ₃	79	123-125				137
Ph ₃ SnOO(C ₉ H ₉ O) ^d	70-77	123-125				137
Ph ₃ SnOOC ₁₀ H ₁₁ ^b	82	81,5-83				137
Ph ₃ SnOOC ₁₀ H ₁₇ ^c		102-105				46
[Me ₂ (Me ₃ COO)Sn] ₂ O		147-149				137
Me ₂ PhCOO[Me ₂ SnO] ₂ SnMe ₂ - OOCMe ₂ Ph		149-151				137
Me ₂ Sn(OOCMe ₃) ₂		160-161 (Zers.)				108
		97-100				137
Et ₂ Sn(OOCMe ₃) ₂		67-69				137
(n-Bu) ₂ Sn(OOCMe ₃) ₂			100/<0.01	1.4652/25		46, 108
MeSn(OOCMe ₃) ₃						46
[Et ₄ Sn ₂ (OOCMe ₃) ₂ O] ₂		135-143				55, 85
[(n-Bu) ₄ Sn ₂ (GOCMe ₃) ₂ O] ₂		78-79				55, 85
[Et ₄ Sn ₂ Cl(OOCMe ₃)O] ₂		125-126				55, 85
[(n-Bu) ₄ Sn ₂ Cl(OOCMe ₃)O] ₂		57-62				55, 85
Me ₂ C-[CH ₂] _n -CMe ₂						
	n = 1	40-60	229-230 (Zers.)			3
	n = 4	40-60	218-219 (Zers.)			
						76
R	R'	R''				
Et	H	Me	71	123(Zers.)		
Et	H	Ph	68	ca.200(Zers.)		
n-Bu	H	Me	129(?)	125(Zers.)		
n-Bu	H	Et	93	126(Zers.)		
n-Bu	H	Ph	79	114(Zers.)		
n-Bu	H	p-MeC ₆ H ₄	86	117(Zers.)		
n-Bu	H	p-ClC ₆ H ₄	79	110-113(Zers.)		
n-Bu	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	69	103 (Zers.)		
n-Bu	H	p-NO ₂ C ₆ H ₄	83	121-123(Zers.)		
n-Bu	H	2-Pyridyl	81	91(Zers.)		
n-Bu	Me	Et	93	120(Zers.)		
n-Bu	R' + R'' = [CH ₂] ₅		89	133(Zers.)		
p-[(n-Bu) ₂ Sn-  CH] ₂ C ₆ H ₄		37	123-125(Zers.)			76

^a C₆H₉ = Cyclohex-1-en-3-yl. ^b C₁₀H₁₁ = 1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthyl. ^c C₁₀H₁₇ = Decahydro-9-naphthyl
^d C₉H₉O = 1-Isochromanyl

TABELLE 7
ORGANOBLEIPEROXIDE

Peroxid	Ausb. (%)	Fp. (°C)	Literatur
Ph ₃ PbOOPbPh ₃	97	166-167 (Zers.)	137
Me ₃ PbOOCMe ₃	97	81-83	137
Me ₃ PbOOCMe ₂ Ph	96	55-57	137
Et ₃ PbOOEt	19-24	(instabil)	21
Et ₃ PbOOCMe ₃	84	34-36 (bei 20° instabil)	10, 20, 131, 137
Et ₃ PbOOCMe ₂ Ph	90-100	(fl.) (>70° Zers.)	9, 10, 12, 13, 20
Ph ₃ PbOOCMe ₃	89	99-101 97-99	12, 137 136
Ph ₃ PbOOCMe ₂ Ph	92	113-115	136, 137
Ph ₃ PbOOCPh ₃	80	110-112	136, 137
<i>p</i> -(Et ₃ PbOOCMe ₂) ₂ C ₆ H ₄		40-42 (105° Zers.)	9, 13

asymmetrische Verbindungen R₃EOOER'₃ nur mit E = Si erhalten. Ferner gelang die Synthese einiger Peroxide mit den Atomfolgen SiOOGe, SiOOSb, SiOOS, GeOOSb und GeOOTl. Im Gegensatz zu den genannten Substanzen, die zum Teil eine bemerkenswerte thermische Stabilität aufweisen, sind alle untersuchten Acyl(triorganylelement)peroxide R₃EOOC(O)R' bei Temperaturen oberhalb 0° instabil. Sie konnten zwar in Lösung erzeugt und über die Thermolysprodukte nachgewiesen, aber in keinem Fall isoliert werden. Ihrer Reindarstellung unter schonenderen Bedingungen steht jedoch vermutlich nichts im Wege.

Auffallend ist der nahezu völlige Mangel an Strukturdaten. Es liegen lediglich einzelne schwingungs- und PMR-spektroskopische Informationen vor, deren Analyse aber noch keine Verallgemeinerungen zulässt. Insbesondere ist die vorgeschlagene Zuordnung der symmetrischen OO-Valenzschwingung in Anbetracht ungewisser Kopplungsverhältnisse zumindest in einigen Fällen fragwürdig.

Die thermische Stabilität nimmt im allgemeinen von den Peroxiden des Siliciums zu denen des Bleis hin ab. Die grösste Stabilität weisen jeweils die Alkyl(triorganylelement)peroxide auf. Die meisten Verbindungen zerfallen radikalisch (Gl. 185), nucleophile 1,2-Umlagerungen (Gl. 186) werden bei unsymmetrischen Bis(silyl)peroxiden, bei Silyl(germyl)peroxiden und bei den thermolabilen Acyl(triorganylelement)peroxiden beobachtet.



Abgesehen vom thermischen Verhalten haben die chemischen Eigenschaften der hier abgehandelten Peroxide bislang eine viel zu geringe Beachtung gefunden. Die Verfasser hoffen, dass die vorliegende Bestandsaufnahme ein stärkeres Interesse für das struktur- und reaktionschemische Studium der besprochenen Peroxide wecken möge.

Literatur

- 1 W. Adam und J.-C. Wu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94(1972) 2894.
- 2 W. Adam und H.C. Steinmetzer, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 590; *Intern. Ed.*, 11 (1972) 540.
- 3 G.S. Akimova und M.P. Grinblat., *Zh. Obshch. Khim.*, 41 (1971) 486.
- 4 Yu.A. Aleksandrov, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, (1960) (3) 642; *Chem. Abstr.*, 55 (1961) 25570.
- 5 Yu.A. Aleksandrov, *Dissertation Univ. Gorki*, 1961.
- 6 Yu.A. Aleksandrov, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, (1962) (2) 485.
- 7 Yu. A. Aleksandrov, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 209.
- 8 Yu.A. Aleksandrov, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 1.
- 9 Yu.A. Aleksandrov, T.G. Brilkina, A.A. Kvasov, G.A. Razuvaev und V.A. Shushunov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 129 (1959) 321; *Chem. Abstr.*, 54 (1960) 7608.
- 10 Yu.A. Aleksandrov, T.G. Brilkina und V.A. Shushunov, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, (1960) (3) 381.
- 11 Yu.A. Aleksandrov, T.G. Brilkina und V.A. Shushunov, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, (1961) (1) 3.
- 12 Yu.A. Aleksandrov, T.G. Brilkina und V.A. Shushunov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 136 (1961) 89; *Chem. Abstr.*, 55 (1961) 27027.
- 13 Yu.A. Aleksandrov, T.G. Brilkina und V.A. Shushunov, *Khim. Perekisnykh Soedin.*, *Akad. Nauk SSSR*, Moskau, 1963, S. 291-297.
- 14 Yu.A. Aleksandrov und O.N. Druzhkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 41 (1971) 1753.
- 15 Yu.A. Aleksandrov, V.N. Glushakova und G.A. Razuvaev, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 49.
- 16 Yu.A. Aleksandrov und B.A. Radbil, *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 543.
- 17 Yu.A. Aleksandrov und B.A. Radbil, *Zh. Obshch. Khim.*, 37 (1967) 2345.
- 18 Yu.A. Aleksandrov und B.A. Radbil, *Zh. Obshch. Khim.*, 38 (1968) 499.
- 19 Yu.A. Aleksandrov und B.A. Radbil, *Zh. Obshch. Khim.*, 38 (1968) 1356.
- 20 Yu.A. Aleksandrov, B.A. Radbil und V.A. Shushunov, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, (1960) (3) 388.
- 21 Yu.A. Aleksandrov, B.A. Radbil und V.A. Shushunov, *Zh. Obshch. Khim.*, 37 (1967) 208.
- 22 Yu.A. Aleksandrov, G.A. Razuvaev, V.N. Glushakova und G.N. Figurowa, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 185 (1969) 1293.
- 23 Yu.A. Aleksandrov, G.A. Razuvaev, V.N. Glushakova und V. Ya. Savukova, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1970) 201.
- 24 Yu.A. Aleksandrov und N.P. Safonova, *Zh. Obshch. Khim.*, 40 (1970) 246.
- 25 Yu.A. Aleksandrov und N.G. Sheyanov, *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 953.
- 26 Yu.A. Aleksandrov und N.G. Sheyanov, *Zh. Obshch. Khim.*, 37 (1967) 2136.
- 27 Yu.A. Aleksandrov und N.G. Sheyanov, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 141.
- 28 Yu.A. Aleksandrov und N.G. Sheyanov, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 982.
- 29 Yu.A. Aleksandrov und N.G. Sheyanov, *Zh. Obshch. Khim.*, 40 (1970) 246.
- 30 Yu.A. Aleksandrov und N.G. Sheyanov, *Zh. Obshch. Khim.*, 40 (1970) 1664.
- 31 Yu.A. Aleksandrov, N.G. Sheyanov und V.A. Shushunov, *Zh. Obshch. Khim.*, 38 (1968) 1352.
- 32 Yu.A. Aleksandrov, N.G. Sheyanov und V.A. Shushunov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 192 (1970) 91; *Chem. Abstr.*, 73 (1970) 44641w.
- 33 Yu.A. Aleksandrov und V.A. Shushunov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 140 (1961) 565.
- 34 Yu.A. Aleksandrov und V.A. Shushunov, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, (1962) (3) 644.
- 35 Yu.A. Aleksandrov und V.A. Shushunov, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 115.
- 36 Yu.A. Aleksandrov und V.A. Shushunov, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 986.
- 37 Yu.A. Aleksandrov und B.V. Suldin, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, (1964) (2) 358.
- 38 Yu.A. Aleksandrov und B.V. Suldin, *Zh. Obshch. Khim.*, 37 (1967) 2350.
- 39 Yu.A. Aleksandrov und B.V. Suldin, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 1093.
- 40 Yu.A. Aleksandrov, B.V. Suldin und S.N. Kokurina, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, (1965) (3) 228; *Chem. Abstr.*, 67 (1967) 3128s.
- 41 Yu.A. Aleksandrov, B.V. Suldin und S.N. Kokurina, *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 2198; *Chem. Abstr.*, 67 (1967) 32171f.
- 42 Yu.A. Aleksandrov, B.V. Suldin und V.A. Shushunov, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, (1965) (2) 17.
- 43 Yu.A. Aleksandrov, B.V. Suldin und V.A. Shushunov, in N.M. Emanuel (Hrsg.), *Usp. Khim. Org. Perekisnykh Soedin. Autookisleniya*, *Dokl. Vses. Konf. 1965*, *Izd. "Khimiya"*, Moskau, 1969, S. 224; *Chem. Abstr.*, 72 (1970) 25523x.
- 44 Yu.A. Aleksandrov, B.V. Suldin und V.A. Shushunov, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 2364.
- 45 Yu.A. Aleksandrov und N.N. Vyshinsky, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, (1962) (4) 656; *Chem. Abstr.*, 58 (1963) 3453.
- 46 D.L. Alleston und A.G. Davies, *J. Chem. Soc.*, (1962) 2465.
- 47 M.M. Azanovskaya, Yu.A. Oldekop und A.N. Kharitonovich, *Sbornik Nauch. Rabot. Inst. Fiz.-Org. Khim.*, *Akad. Nauk Belorus. SSR*, (1960) (8) 32; *Chem. Abstr.*, 55 (1961) 22233.
- 48 J.E. Bennett und J.A. Howard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8244.

- 49 K.L. Berry, U.S. Pat., 2692887, 1954; Chem. Abstr., 49 (1955) 13290.
- 50 A. Blaschette, *Angew. Chem. Chem.*, 83 (1971) 548; Intern. Ed., 10 (1971) 522.
- 51 A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 384 (1971) 177.
- 52 A. Blaschette und B. Bressel, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4 (1968) 175.
- 53 A. Blaschette, B. Bressel und U. Wannagat, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 430; Intern. Ed., 8 (1969) 450.
- 54 A.J. Bloodworth, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 2380.
- 55 A.J. Bloodworth, A.G. Davies und I.F. Graham, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 351.
- 56 E.A. Bluestein, U.S. Pat., 2970982, 1961; Chem. Abstr., 55 (1961) 14976.
- 57 D. Brandes und A. Blaschette, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) C6.
- 58 D. Brandes und A. Blaschette, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 217.
- 59 B. Bressel und A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 377 (1970) 182.
- 60 B. Bressel und A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 377 (1970) 196.
- 61 T.G. Brilkina, M.K. Safonova und V.A. Shushunov, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, (1965) (3) 57; Chem. Abstr., 66 (1967) 54769p.
- 62 T.G. Brilkina, M.K. Safonova und V.A. Shushunov, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, (1965) (3) 74.
- 63 T.G. Brilkina, M.K. Safonova und V.A. Shushunov, in N.M. Emanuel (Hrsg.), *Usp. Khim. Org. Perekisnykh Soedin. Autookisleniya, Dokl. Vses. Konf. 1965, Izd. "Khimiya", Moskau, 1969, S. 217; Chem. Abstr.*, 72 (1970) 21156g.
- 64 T.G. Brilkina und V.A. Shushunov, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, (1960) (3) 505.
- 65 T.G. Brilkina und V.A. Shushunov, *Reactions of Organometallic Compounds with Oxygen and Peroxides*, Iliffe, London, 1969.
- 66 H. Bürger, A. Blaschette und B. Bressel, unveröffentlicht; nach H. Bürger, *Organometal. Chem. Rev. A*, 3 (1968) 425.
- 67 E. Buncel und A.G. Davies, *Chem. Ind.*, (1956) 1052.
- 68 E. Buncel und A.G. Davies, *Chem. Ind.*, (1957) 492.
- 69 E. Buncel und A.G. Davies, *J. Chem. Soc.*, (1958) 1550.
- 70 J. Dahlmann, A. Rieche und L. Austenat, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 751; Intern. Ed., 5 (1966) 727.
- 71 J. Dahlmann, A. Rieche und L. Austenat, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 9 (1967) 105.
- 72 R.L. Dannley, NASA Accession No. N65-34348, Rept. No. AD 468448 (1965); Chem. Abstr., 67 (1967) 39704r.
- 73 R.L. Dannley, U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform., AD (1969) AD-684932; Chem. Abstr., 71 (1969) 70686t.
- 74 R.L. Dannley und W.A. Aue, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 3845.
- 75 R.L. Dannley, W.A. Aue und G.C. Farrant, U.S. Pat., 3458546, 1969; Chem. Abstr., 71 (1969) 102016t.
- 76 R.L. Dannley, W.A. Aue und A.K. Shubber, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 281.
- 77 R.L. Dannley und G.C. Farrant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 627.
- 78 R.L. Dannley und G.C. Farrant, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2428.
- 79 R.L. Dannley und G.C. Farrant, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2432.
- 80 R.L. Dannley und G. Jalics, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 2417.
- 81 R.L. Dannley und G. Jalics, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 3848.
- 82 A.G. Davies, *Organic Peroxides*, Butterworths, London, 1961, S. 117-119 und 157-158.
- 83 A.G. Davies, in D. Swern (Hrsg.), *Organic Peroxides*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, 1971, S. 337-354.
- 84 A.G. Davies und E. Buncel, *Brit. Pat.*, 827366, 1960; Chem. Abstr., 54 (1960) 14097.
- 85 A.G. Davies und I.F. Graham, *Chem. Ind.*, (1963) 1622.
- 86 A.G. Davies und C.D. Hall, *Chem. Ind.*, (1958) 1695.
- 87 A.G. Davies und C.D. Hall, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3835.
- 88 A.N. Egorochkin, N.S. Vyazankin, S.Ya. Korshev, S.E. Skobeleva, V.A. Yablokov und A.P. Tarabarina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 194 (1970) 1326.
- 89 B.V. Emelyanov, Yu.A. Aleksandrov, B.A. Radbil, B.V. Suldin und Z.N. Shemyakina, *Zh. Prikl. Khim.*, 40 (1967) 2501; Chem. Abstr., 68 (1968) 69101e.
- 90 Y.-L. Fan und R.G. Shaw, *Deut. Pat.*, 1930574, 1969; Chem. Abstr., 72 (1970) 67082h.
- 91 Y.-L. Fan und R.G. Shaw, *Proc. Anniv. Conf. Soc. Plast. Ind., Reinf. Plast./Compos. Div.*, 1970, 16-A; Chem. Abstr., 72 (1970) 133502y.
- 92 Y.-L. Fan und R.G. Shaw, *Aerosp. Adhes. Elastomers, Nat. Soc. Aerosp. Mater. Process. Eng. Tech. Conf. Proc.*, 1970, 537; Chem. Abstr., 74 (1971) 64820c.
- 93 Y.-L. Fan und R.G. Shaw, *Mod. Plast.*, 47 (5) (1970) 104, 108.
- 94 Y.-L. Fan und R.G. Shaw, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 2410.
- 95 M.V. George und H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3288.
- 96 V.N. Glushakova und Yu.A. Aleksandrov, *Zh. Obshch. Khim.*, 41 (1971) 1751.
- 97 V.N. Glushakova, Yu. A. Aleksandrov und G.A. Razuvaev, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 43.
- 98 W. Hahn und L. Metzinger, *Makromol. Chem.*, 21 (1956) 113.
- 99 R.R. Hiatt, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 985.

- 100 H. Jenkner, Z. Naturforsch., B, 11 (1956) 606.
 101 H. Jenkner, Z. Naturforsch., B, 11 (1956) 757.
 102 H. Jenkner, Deut. Pat., 1019305, 1957; Chem. Abstr., 54 (1960) 1304.
 103 H. Jenkner, Deut. Pat., 1030345, 1958; Chem. Abstr., 54 (1960) 14124.
 104 K. Kawazumi und B. Murai, Bull. Chem. Soc. Jap., 39 (1966) 1951.
 105 A.K. Litkovets und T.I. Yurzhenko, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 142 (1962) 1316.
 106 A.K. Litkovets und T.I. Yurzhenko, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 154 (1964) 679.
 107 A.K. Litkovets und T.I. Yurzhenko, in N.M. Emanuel (Hrsg.), Usp. Khim. Org. Perekisnykh Soedin., Autookisleniya, Dokl. Vses. Konf. 1965, Izd. "Khimiya", Moskau, 1969, S. 77; Chem. Abstr. 72 (1970) 79152u.
 108 O.L. Mageli und J.B. Harrison, U.S. Pat., 3152156, 1964; Chem. Abstr., 61 (1964) 16093.
 109 V.D. Malkov, V.P. Maslennikov und V.A. Shushunov, Zh. Obshch. Khim., 39 (1969) 2050.
 110 V.D. Malkov, V.P. Maslennikov und V.A. Shushunov, Zh. Obshch. Khim., 41 (1971) 1295.
 111 O.M. Mashnenko, A.E. Batog und M.K. Romantsevich, Vysokomol. Soedin., Ser. B, 10 (1968) 762; Chem. Abstr., 70 (1969) 20370u.
 112 Y. Nakadaira und H. Sakurai, J. Organometal. Chem., 47 (1973) 61.
 113 N. Nakano und Y. Minoura, J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Sect., 70 (1970) 1935.
 114 C.H. Nitzsche, Deut. Pat., 2141879, 1973; Chem. Abstr., 79 (1973) 6534e.
 115 Yu.A. Oldekop, M.M. Azanovskaya und A.N. Kharitonovich, Zh. Obshch. Khim., 31 (1961) 126.
 116 Yu.A. Oldekop und F.Z. Livshits, USSR Pat., 321121, 1973; Chem. Abstr., 79 (1973) 53529s.
 117 R.J. Ouellette und D.L. Marks, J. Organometal. Chem., 11 (1968) 407.
 118 R.A. Pike und L.H. Shaffer, Chem. Ind., (1957) 1294.
 119 I.B. Rabinovich, E.G. Kiparisova und Yu.A. Aleksandrov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 200 (1971) 1116.
 120 B.A. Radbil, Dissertation Univ. Gorki, 1967.
 121 G.A. Razuvaev, Yu.A. Aleksandrov, V.N. Glushakova und N.V. Anfilov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 188 (1969) 1303.
 122 G.A. Razuvaev, Yu.A. Aleksandrov, V.N. Glushakova und G.N. Figueroa, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 180 (1968) 119.
 123 G.A. Razuvaev, Yu.A. Aleksandrov, V.N. Glushakova und G.N. Figueroa, J. Organometal. Chem., 14 (1968) 339.
 124 G.A. Razuvaev, T.G. Brilkina, E.V. Krasilnikova, T.I. Zinovyeva und A.I. Filimonov, J. Organometal. Chem., 40 (1972) 151.
 125 G.A. Razuvaev, V.A. Dodonov, N.I. Mysin und T.I. Starostina, Zh. Obshch. Khim., 42 (1972) 152.
 126 G.A. Razuvaev, V.A. Dodonov, T.I. Starostina und T.A. Ivanova, J. Organometal. Chem., 37 (1972) 233.
 127 G.A. Razuvaev, V.A. Dodonov, S.N. Zaborudyaeva und E.A. Pavlenko, Zh. Org. Khim., 8 (1972) 1818.
 128 G.A. Razuvaev, E.V. Mitrofanova und V.A. Dodonov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 187 (1969) 1072.
 129 G.A. Razuvaev, V.A. Shushunov, V.A. Dodonov und T.G. Brilkina, in D. Swern (Hrsg.), Organic Peroxides, Vol. 3, Wiley-Interscience, New York, 1972, S. 141-270.
 130 G.A. Razuvaev, T.I. Zinovyeva und T.G. Brilkina, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 188 (1969) 830.
 131 W. Reicherdt und K. Wunsch, DDR Pat., 61866, 1968; Chem. Abstr., 70 (1969) 78893h.
 132 A. Rieche, Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Naturwiss. Reihe, 9 (1959/60) 35.
 133 A. Rieche und T. Bertz, Angew. Chem., 70 (1958) 507.
 134 A. Rieche und T. Bertz, Deut. Pat., 1081891, 1960; Chem. Abstr., 55 (1961) 13315.
 135 A. Rieche und J. Dahlmann, Angew. Chem., 71 (1959) 194.
 136 A. Rieche und J. Dahlmann, Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin, 1 (1959) 491.
 137 A. Rieche und J. Dahlmann, Justus Liebigs Ann. Chem., 675 (1964) 19.
 138 G.M. Rubottom und M.I. Lopez-Nieves, Tetrahedron Lett., (1972) 2423.
 139 H. Safari und A. Biaschette, unveröffentlicht; H. Safari, Dissertation Techn. Univ. Braunschweig, 1972.
 140 M.K. Safonova, N.A. Sokolov, V.A. Shushunov und T.G. Brilkina, Zh. Obshch. Khim., 39 (1969) 2483.
 141 R. Schrader, G. Glock und K. Köhnke, Z. Chem., 9 (1969) 156.
 142 R. Schrader, R. Wissing und H. Rubsch, Z. Anorg. Allg. Chem., 365 (1965) 191.
 143 A.K. Shubber und R.L. Dannley, J. Org. Chem., 24 (1971) 3784.
 144 V.A. Shushunov und T.G. Brilkina, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 141 (1961) 1391; Chem. Abstr., 56 (1962) 12921.
 145 V.A. Shushunov, T.G. Brilkina und M.K. Safonova, Dokl. Akad. Nauk SSR, 177 (1967) 621; Chem. Abstr., 69 (1968) 18398v.
 146 A. Simon und H. Arnold, J. Prakt. Chem., 8 (1959) 241.
 147 G. Sosnovsky und J.H. Brown, Chem. Rev., 66 (1966) 529.
 148 L. Spialter und J.D. Austin, J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 4406.
 149 L. Spialter und J.D. Austin, Inorg. Chem., 5 (1966) 1975.
 150 K.G. Steinfort und C.H. Nitzsche, Deut. Pat., 2137681, 1973; Chem. Abstr., 79 (1973) 6557q.
 151 B.V. Suldin, Dissertation Univ. Gorki, 1968.
 152 A.P. Tarabarina und V.A. Yablokov, Zh. Obshch. Khim., 40 (1970) 2334.

- 153 A.P. Tarabarina, V.A. Yablokov und N.Y. Yablokova, *Zh. Obshch. Khim.*, 40 (1970) 1094.
154 N. Wiberg, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 379; Intern. Ed., 10 (1971) 374.
155 V.A. Yablokov, S.Ya. Khorshev, A.P. Tarabarina und A.N. Sunin, *Zh. Obshch. Khim.*, 43 (1973) 607.
156 V.A. Yablokov und A.N. Sunin, *Zh. Obshch. Khim.*, 42 (1972) 472.
157 V.A. Yablokov und A.N. Sunin, *Zh. Obshch. Khim.*, 42 (1972) 2499.
158 V.A. Yablokov und A.N. Sunin, *Zh. Obshch. Khim.*, 43 (1973) 1061.
159 V.A. Yablokov, A.N. Sunin, L. Ya. Isaeva und N.I. Kostina, *Zh. Obshch. Khim.*, 43 (1973) 1305.
160 V.A. Yablokov, A.N. Sunin, G.N. Saigina und A.V. Ganyushkin, *Zh. Obshch. Khim.*, 43 (1973) 1308.
161 V.A. Yablokov und A.P. Tarabarina, *Kinet. Katal.*, 10 (1969) 200.
162 V.A. Yablokov, A.P. Tarabarina und D. Kreknin, *Zh. Obshch. Khim.*, 40 (1970) 2255.
163 V.A. Yablokov, A.P. Tarabarina und N.V. Yablokova, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, (1970) (2) 167; *Chem. Abstr.*, 77 (1972) 19754k.
164 V.A. Yablokov, A.P. Tarabarina und N.V. Yablokova, *Zh. Obshch. Khim.*, 42 (1972) 157.
165 V.A. Yablokov, A.P. Tarabarina, N.V. Yablokova und M.I. Stalnova, *Zh. Obshch. Khim.*, 41 (1971) 887.
166 V.A. Yablokov, A.P. Tarabarina, N.V. Yablokova und A.V. Tomadze, *Zh. Obshch. Khim.*, 43 (1973) 1311.
167 V.A. Yablokov, A.P. Tarabarina, N.V. Yablokova und A.G. Zezina, *Zh. Obshch. Khim.*, 42 (1972) 2480.
168 V.A. Yablokov, N.V. Yablokova und A.P. Tarabarina, *Zh. Obshch. Khim.*, 42 (1972) 1051.
169 V.A. Yablokov, N.V. Yablokova, A.P. Tarabarina und M.N. Shemuranova, *Zh. Obshch. Khim.*, 41 (1971) 1565.
170 T.I. Yurzhenko und A.K. Litkovets, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 136 (1961) 1361.