

This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ÜBER PEROXOVERBINDUNGEN 17¹ DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON ALKYLUND TRIMETHYLSILYLDERIVATEN VON PEROXOSCHWEFELSÄUREN

Armand Blaschette^a, Hassan Safari^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Braunschweig, Braunschweig, Pockelsstraße 4

To cite this Article Blaschette, Armand and Safari, Hassan(1983) 'ÜBER PEROXOVERBINDUNGEN 17¹ DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON ALKYLUND TRIMETHYLSILYLDERIVATEN VON PEROXOSCHWEFELSÄUREN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 17: 1, 57 — 66

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308077524

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308077524>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ÜBER PEROXOVERBINDUNGEN 17¹ DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON ALKYL- UND TRIMETHYLSILYLDERIVATEN VON PEROXOSCHWEFELSÄUREN

ARMAND BLASCHETTE und HASSAN SAFARI

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität
Braunschweig, Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig*

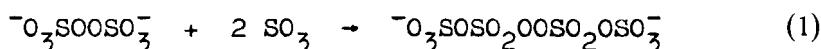
(Received March 23, 1983)

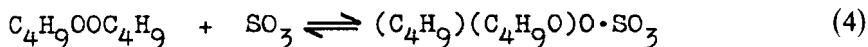
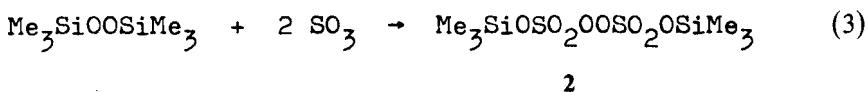
The novel peroxides $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{OOR}$ (**3**; R = n-C₃H₇, n-C₄H₉, n-C₅H₁₁), $\text{Na}^+\text{-OSO}_2\text{OOR}$ (**5**; R = n-C₃H₇, n-C₄H₉), and HOSO_2OOR (**6**; R = n-C₃H₇, n-C₄H₉) are obtained by insertion of SO₃ in Me_3SiOOR , NaOOR, and HOOR respectively (temperature below -20°C, solvent CH₂Cl₂). The solid compounds **5** are stable up to 40–50°C, the liquids **3** and **6** deflagrate at ca. -10°C. Hydrolysis of the sulfonyl peroxides generates HOOR in each case. Thermolysis of **3** affords the corresponding aldehydes by heterolysis of the (O—O)-bond. In CH₂Cl₂ at room temperature, $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{OOSiMe}_3$ (**1**) undergoes a slow nucleophilic 1,2-rearrangement, forming the isomer $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{OSi}(\text{OMe})\text{Me}_2$ (**7**). The constitution of **7** is confirmed by chemical evidence, e.g. hydrolytic and thermal degradation. Thermolysis of $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{OOSO}_2\text{OSiMe}_3$ (**2**) at room temperature in CH₂Cl₂ occurs by a rather rapid free radical pathway, the solvent being attacked by H and/or Cl abstraction (main products: HCl, CO, $\text{CISO}_2\text{OSiMe}_3$, $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{OSiMe}_3$). The new trimethylsilyl(n-alkyl)-peroxides Me_3SiOOR with R = n-C₃H₇, n-C₄H₉, and n-C₅H₁₁ were prepared and characterised.

Die neuartigen Peroxide $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{OOR}$ (**3**; R = n-C₃H₇, n-C₄H₉, n-C₅H₁₁), $\text{Na}^+\text{-OSO}_2\text{OOR}$ (**5**; R = n-C₃H₇, n-C₄H₉) und HOSO_2OOR (**6**; R = n-C₃H₇, n-C₄H₉) werden durch Einschiebung von SO₃ in Me_3SiOOR , NaOOR bzw. HOOR erhalten (Temperatur unter -20°C, Lösungsmittel CH₂Cl₂). Die Festkörper **5** sind bis 40–50°C stabil, die Flüssigkeiten **3** und **6** verpuffen bei ca. -10°C. Hydrolyse dieser Sulfonylperoxide liefert in allen Fällen HOOR. Bei der Thermolyse von **3** bilden sich durch Heterolyse der (O—O)-Bindung die entsprechenden n-Alkanale. $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{OOSiMe}_3$ (**1**) isomerisiert bei Zimmertemperatur in CH₂Cl₂ durch eine langsame nukleophile 1,2-Umlagerung zu $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{OSi}(\text{OMe})\text{Me}_2$ (**7**), dessen Konstitution durch hydrolytische und thermische Abbaureaktionen gesichert wird. Die Thermolyse von $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{OOSO}_2\text{OSiMe}_3$ (**2**) in CH₂Cl₂ bei Zimmertemperatur verläuft über schnelle Radikalreaktionen, an denen Lösungsmittelmoleküle beteiligt sind (Bildung von HCl und $\text{CISO}_2\text{OSiMe}_3$ neben CO und $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{OSiMe}_3$). Die neuen Trimethylsilyl(n-alkyl)peroxyde Me_3SiOOR mit R = n-C₃H₇, n-C₄H₉ und n-C₅H₁₁ werden dargestellt und charakterisiert.

EINLEITUNG

In früheren Veröffentlichungen beschrieben wir die Darstellung von ionischen Monoperoxotetrasulfaten durch Addition und Insertion von Schwefeltrioxid an bzw. in das Peroxodisulfat-Anion^{2,3} (Gl. 1) sowie die Synthese der Peroxoschwefelsäuretrimethylsilylester **1** und **2** durch Einschiebung von Schwefeltrioxid in Bis(trimethylsilyl)peroxid⁴ (Gl. 2 und 3). Mit Di-n-butylperoxid bildet Schwefeltrioxid wegen der geringen Wanderungsfähigkeit der n-Alkylgruppen lediglich ein reversibles 1:1-Addukt⁴ (Gl. 4).



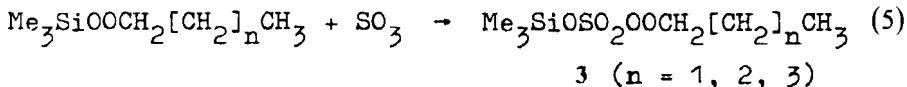


Im folgenden berichten wir über die Reaktion von Schwefeltrioxid mit einigen weiteren Peroxiden sowie über das thermische Verhalten der Verbindungen 1 und 2.

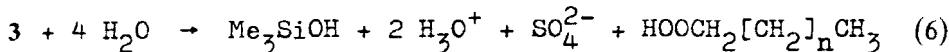
ERGEBNISSE

Einwirkung von Schwefeltrioxid auf Trimethylsilyl(n-alkyl)peroxide, Natrium(n-alkyl)peroxide und Alkylhydroperoxide

Werden Trimethylsilyl(n-alkyl)peroxide mit der äquimolaren oder einer größeren Menge SO_3 in CH_2Cl_2 bei Temperaturen unter -20°C versetzt, so bleiben nach Abziehen des Lösungsmittels und eines eventuellen SO_3 -Überschusses im Ölpumpenvakuum farblose, viskose Flüssigkeiten zurück, die einen der Zusammensetzung $\text{Me}_3\text{SiOOR} \cdot \text{SO}_3$ entsprechenden Gehalt an peroxidischem Sauerstoff aufweisen und auch durch längeres Abpumpen bei $-20^\circ\text{C}/0.07$ mbar kein weiteres SO_3 verlieren:⁵

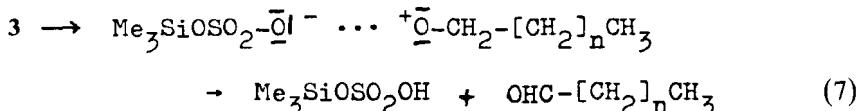


Den entstandenen Trimethylsilyl(alkyl)peroxomonosulfaten ist die Konstitution 3 zuzuschreiben. Sie ist a priori wahrscheinlicher als die isomere Struktur $\text{Me}_3\text{SiOOSO}_2\text{OR}$ (4), da sie aus der Insertion eines SO_3 -Moleküls in die (Si—O)-Bindung des Edukts hervorgeht und die Wanderung einer Me_3Si -Gruppe erfordert, während die Bildung des (C—O)-Insertionsproduktes 4 die Wanderung der Alkylgruppe voraussetzen würde. Tatsächlich liefert die schonende Hydrolyse der Substanzen Hexamethyldisiloxan (durch Kondensation des Trimethylsilanols), Schwefelsäure und *n*-Alkylhydroperoxid:

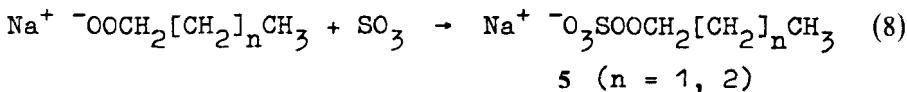


Die Bildung der von 4 abzuleitenden Hydrolyseprodukte, nämlich Alkylhydrogensulfat und Me_3SiOOH (bzw. dessen Kondensationsprodukten $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$), wird nicht beobachtet.

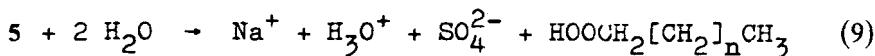
Die reinen Verbindungen 3 sind bis ca. -15°C stabil. Bei weiterer Erwärmung tritt exotherme Verpuffung unter Dunkelfärbung ein. Der Zersetzungsrückstand enthält größere Mengen *n*-Alkanal, woraus zu schließen ist, daß die Thermolyse im wesentlichen wie folgt verläuft:



Im Hinblick auf die gut dokumentierte Eigenschaft des Schwefeltrioxids, sich als Lewis-Säure an die Anionen von Oxosäuren zu addieren, wurden Natrium(alkyl)peroxyde und Schwefeltrioxid bei -35°C in CH_2Cl_2 mit dem Ziel umgesetzt, die bislang unbekannten Estersalze der Peroxomonoschwefelsäure zu erhalten:

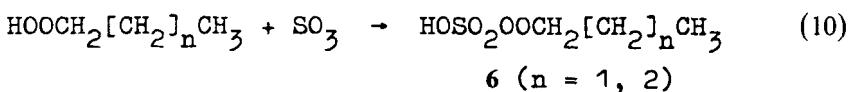


Nach Abpumpen des Lösungsmittels bleiben weiße, gut in Wasser lösliche Pulver zurück, die bei 20°C unzersetzt haltbar sind, sofern Feuchtigkeit und Kohlendioxid ausgeschlossen werden. Bei langsamem Erwärmen tritt schlagartige Zersetzung der *n*-Propylverbindung bei 50°C , der *n*-Butylverbindung bei 38°C ein, wobei SO_3 -Nebel ausgestoßen werden und braunschwarze Teere zurückbleiben. Der iodometrisch bestimmte Peroxidgehalt der Produkte entspricht der Zusammensetzung $\text{NaOOR} \cdot \text{SO}_3$. Die Konstitution **5** ergibt sich wiederum aus dem Verlauf der schonenden Hydrolyse, die zu *n*-Alkylhydroperoxid und Natriumhydrogensulfat führt:

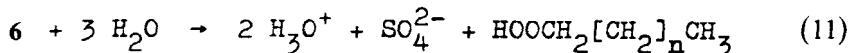


Wie zu erwarten war, lagert sich das Schwefeltrioxid also bevorzugt an das terminale Sauerstoffatom des Alkylperoxid-Anions an, statt sich in die (C—OO)-Bindung unter Ausbildung der isomeren Struktur $\text{Na}^+ - \text{OOSO}_2\text{OR}$ einzuschieben.

Auch an freie *n*-Alkylhydroperoxide lässt sich ein Mol Schwefeltrioxid addieren. So liefern *n*-Propyl- und *n*-Butylhydroperoxid mit SO_3 im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 in CH_2Cl_2 bei -35°C farblose Lösungen. Nach Abpumpen des Solvens bei der gleichen Temperatur bleiben farblose Flüssigkeiten zurück, die den für $\text{ROOH} \cdot \text{SO}_3$ berechneten Peroxidgehalt aufweisen und auch bei längerem Pumpen bei -35°C kein Schwefeltrioxid verlieren. Es handelt sich offensichtlich um Hydrogen(alkyl)peroxomonosulfate (Peroxomonoschwefelsäurehalbester), die durch Insertion des SO_3 in die (H—O)-Bindung des Hydroperoxids entstanden sind:



Für die Konstitution **6** und gegen die isomere Struktur HOOSO_2OR , die eine weniger wahrscheinliche Wanderung der *n*-Alkylgruppe voraussetzt, spricht erneut das Ergebnis der Hydrolyse:

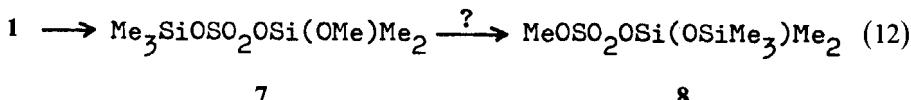


Die Substanzen **6** sind im Gegensatz zu ihren Natriumsalzen **5** nur bis etwa -10°C stabil. Oberhalb dieser Temperatur zerfallen sie rasch unter Schwarzfärbung. Ähnliche Stabilitätsunterschiede, die auf die Gitterenergie der Salze und die Resonanzstabilisierung der Anionen zurückzuführen sind, werden bekanntlich auch bei den freien Peroxoschwefelsäuren und ihren Alkalosalzen beobachtet.

Ebenso wie Di-tert.-butylperoxid und Trimethylsilyl (tert.-butyl)peroxid⁴ werden tert.-Butylhydroperoxid und Natrium(tert.-butyl)peroxid auch unter schonenden Bedingungen durch SO₃ zersetzt. Bei – 50°C z.B. tritt unmittelbar nach Zugabe der ersten SO₃-Anteile zu Lösungen der tert.-Butylverbindungen in CH₂Cl₂ rasche Braunfärbung unter Abbau der Peroxide ein. Die dabei ablaufenden Vorgänge wurden nicht näher untersucht.

Zur Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)peroxomonosulfat (1)

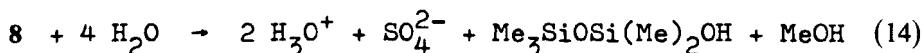
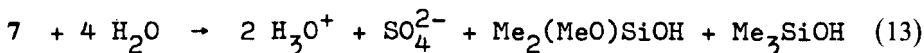
Anlässlich der erstmaligen Darstellung von **1** wurden charakteristische Veränderungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung beobachtet und auf eine thermisch induzierte nukleophile 1,2-Umlagerung in das nichtperoxidische Isomere **7** zurückgeführt:⁴



Das Spektrum von frisch hergestelltem **1** in CH₂Cl₂ besteht bei -50°C aus zwei scharfen, intensitätsgleichen Singuletts bei δ = 0.28 und 0.42 ppm, die den beiden chemisch nicht äquivalenten Me₃Si-Gruppen des Peroxoesters zuzuordnen sind. Oberhalb -20°C verschmelzen sie infolge eines raschen Austauschvorgangs zu einem verbreiterten Signal bei δ = 0.40 ppm. Reines **1** verpufft beim Erwärmen auf 20°C nach wenigen Minuten unter Entwicklung von SO₃-Nebeln. Läßt man hingegen eine verdünnte Lösung von **1** in CH₂Cl₂ unter Feuchtigkeitsausschluß bei Zimmertemperatur stehen, so sinkt der Peroxidgehalt im Verlauf von mehreren Tagen bis auf Null ab, ohne daß äußere Anzeichen einer Zersetzung auftreten (keine Gasentwicklung, Trübung oder Verfärbung). Ein bei 32°C registriertes ¹H-NMR-Spektrum der peroxidfreien Lösung weist zwei Singuletts bei δ = 0.40 und 3.83 ppm im Intensitätsverhältnis 5 : 1 auf. Bei -50°C spaltet das erstere in zwei Signale bei δ = 0.26 und 0.52 ppm im Verhältnis 2 : 3 auf. Dieses Bild steht im Einklang mit der Konstitution **7**, aber auch mit der isomeren Struktur **8**, die sich formal von **7** durch einen Me/Me₂Si-Platzwechsel ableitet.

Zugunsten des Strukturvorschlags 7 sprechen die folgenden Befunde:

1. Die peroxidfreie Lösung gibt bei 20°C/25 mbar außer CH₂Cl₂ keine flüchtigen Komponenten ab. Es verbleibt eine farblose, viskose, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Ihr nach 20stündigem Rückflußkochen mit 0.2 N H₂SO₄ bestimmtes Basenäquivalent entspricht dem Erwartungswert für die vollständige Hydrolyse nach Gl. (13) oder (14):



Der gleiche Wert des Basenäquivalents wird unmittelbar nach einer schonenden Hydrolyse mit kaltem Wasser gefunden. Das spricht eindeutig für Struktur 7 und Gl.

(13), da MeOSO_2 -Gruppen, wie sie in **8** vorliegen, im Gegensatz zu R_3SiOSO_2 -Gruppen bei kurzzeitiger Einwirkung von kaltem Wasser praktisch nicht hydrolysiert werden. Die sehr unterschiedliche Hydrolysegeschwindigkeit dieser beiden Gruppen wird durch Modellversuche mit Methyl(trimethylsilyl)sulfat belegt (s. Experimenteller Teil).

2. Die Hydrolyse von **7** im präparativen Maßstab mit 6 N HCl liefert Hexamethyldisiloxan und ein Gemisch von Methyloligosiloxanen mit Ketten- und/oder Ringstruktur.⁶ Ihre Bildung lässt sich ausgehend von den Primärprodukten der Reaktion (13) zwanglos verstehen: Das $\text{Me}_2(\text{MeO})\text{SiOH}$ hydrolysiert weiter zu Methanol und Dimethylsilanol; die Kondensation des Trimethylsilanols ergibt Hexamethyldisiloxan, die des Dimethylsilandiols führt zu cyclischen Polydimethylsiloxanen, die gemischte Kondensation des Silanols mit dem Silanol zu linearen Methylpolysiloxanen. Hingegen sollte das ausgehend von **8** über Gl. (14) zu erwartende 1,1,1,3,3,-Pentamethyl-3-hydroxydisiloxan einheitlich zu $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{Me}_2\text{SiO}]_2\text{SiMe}_3$ kondensieren.

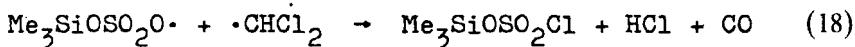
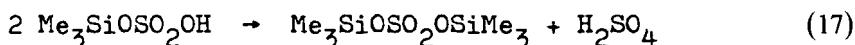
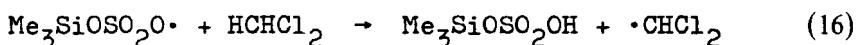
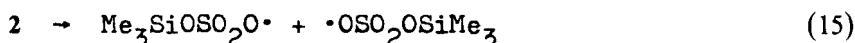
3. Die Substanz lässt sich nicht unzersetzt destillieren. Bei einem Druck von ca. 0.05 mbar werden bei 50°C Trimethyl(methoxy)silan und Hexamethyldisiloxan, bei 60°C Methyl(trimethylsilyl)sulfat, bei 120°C eine geringe Menge einer nicht identifizierten Fraktion abgespalten, die sowohl MeOSO_2 - wie $\text{Me}_n\text{SiOSO}_2$ -Strukturelemente enthält. Als nicht flüchtiger Rückstand bleibt eine dunkel gefärbte, hochviskose Masse, die mit Wasser exotherm zu Schwefelsäure und einem unlöslichen weißen Produkt von kautschukartiger Beschaffenheit und der ungefähren Zusammensetzung $[\text{SiMe}_2\text{O}(\text{SO}_3)_{0.1}]_x$ reagiert.

Das entspricht einem langkettigen Polydimethylsiloxan, in welchem etwa 10% der Sauerstoffbrücken durch SO_4 -Gruppen ersetzt sind. Die genannten Produkte der destruktiven Destillation lassen sich ausgehend von Struktur **7** über thermische Reorganisationsvorgänge herleiten, bei denen Me_3Si -, Me_3SiO - und MeO -Gruppen sowie ein Teil der SO_3 -Gruppen abgespalten werden und als Strukturelemente der flüchtigen Produkte auftreten. Dadurch reichern sich im Rückstand die difunktionellen Bausteine $[-\text{OSiMe}_2-]$ und $[-\text{OSO}_2\text{O}-]$ immer mehr an und bilden bei der Hydrolyse Schwefelsäure und ein Polydimethylsiloxan hoher Molmasse, aus dem Wasser die letzten Anteile der SO_4 -Gruppen wegen des hydrophoben Charakters des Polymeren nicht mehr abzuspalten vermag. Auf ähnliche Weise könnten die Thermolyseprodukte auch aus **8** entstehen, dessen Vorliegen auf Grund des oben beschriebenen Hydrolyseverhaltens jedoch auszuschließen ist.

Zur Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)peroxodisulfat (2)

Die nach Gl. (3) bei -20°C in CH_2Cl_2 hergestellte und vom Solvens befreite Verbindung schmilzt unzersetzt bei -3 bis -2°C . Bei Erwärmen auf Zimmertemperatur verpufft sie nach kurzer Zeit unter Ausstoßen von SO_3 -Nebeln und Bildung eines teerigen Rückstands.⁴ Wird eine verdünnte (ca. 0.1–0.3 M) Lösung von **2** in CH_2Cl_2 rasch auf Zimmertemperatur erwärmt, so setzt nach 5–10 Minuten eine starke Gasentwicklung ein, die nach 30–40 Minuten abklingt. Das gebildete Gas ist ein ungefähr äquimolares Gemisch aus Chlorwasserstoff und Kohlenmonoxid. Die gelblich verfärbte Lösung ist nach Beendigung der Gasbildung peroxidfrei und ergibt bei der Fraktionierung Trimethylsilylchlorosulfat und Bis(trimethylsilyl)sulfat sowie als Rückstand konzentrierte Schwefelsäure.

Aus dem schnellen Verlauf der Thermolyse von **2** und aus der Bildung der chlorhaltigen Produkte HCl und $\text{CISO}_2\text{OSiMe}_3$, die durch Angriff des Peroxids an CH_2Cl_2 -Molekülen entstehen, muß der Schluß gezogen werden, daß der Primärschritt der Reaktion radikalischer Natur ist. Anders als bei der Umlagerung von **1**, die mit einer Heterolyse der peroxidischen ($\text{O}-\text{O}$)-Bindung verknüpft ist, ist bei der thermischen Spaltung von **2** eine Homolyse der ($\text{O}-\text{O}$)-Bindung gemäß Gl. (15) anzunehmen. Die nachfolgenden Gleichungen beschreiben mögliche Bildungswege für die isolierbaren Reaktionsprodukte:



Das nach Gl. (16) entstandene instabile Trimethylsilylhydrogensulfat⁷ kondensiert nach (17) zum stabilen und destillierbaren Bis(trimethylsilyl)sulfat. Die Reaktion (18), die die Bildung der übrigen isolierbaren Produkte erklären würde, ist hypothetisch. Es sind auch andere Teilschritte mit anderen Zwischenprodukten denkbar, so z.B. die Abstraktion von Cl-Atomen aus intakten CH_2Cl_2 -Molekülen. Zur Aufklärung der Einzelheiten des Reaktionsablaufs bedarf es weiterer Untersuchungen.

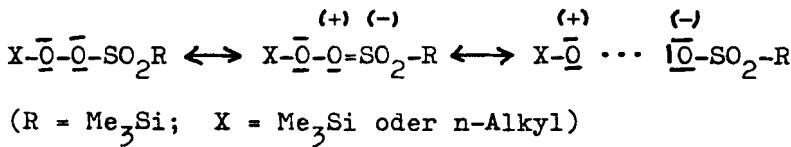
DISKUSSION

In der Regel ist die radikalische Zersetzung der energetisch bevorzugte Thermolysemechanismus von Peroxiden. Die Heterolyse der ($\text{O}-\text{O}$)-Bindung vermag unter Umständen mit der Homolyse zu konkurrieren, wenn die Peroxogruppe zwei Substituenten mit stark unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften trägt und/oder wenn die Reaktion in einem hinreichend polaren Medium abläuft.⁸

Das symmetrische Peroxodisulfat **2** besitzt nicht die molekularen Voraussetzungen für eine Heterolyse der ($\text{O}-\text{O}$)-Bindung. Aus der beachtlichen Geschwindigkeit der Umsetzung mit CH_2Cl_2 ist auf eine verhältnismäßig niedrige Dissoziationsenergie der ($\text{O}-\text{O}$)-Bindung in **2** zu schließen, wie sie z.B. beim ähnlich gebauten Molekül $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$ gefunden wurde ($92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).⁹ Die Bindungshomolyse wird bei Disulfonylperoxiden vermutlich durch die Resonanzstabilisierung der Sulfonyloxyradikale gefördert.

Die Peroxonomonosulfate **1** und **3** sind unsymmetrische Moleküle, in denen die Peroxogruppe eine elektronegativere Sulfonylgruppe mit einer weniger elektronegativen Trimethylsilyl- bzw. *n*-Alkylgruppe verbrückt. Der induktive Effekt der Sulfonylgruppe in Verbindung mit der Ausbildung von ($p \rightarrow d$)- π -Bindungsanteilen zwischen dem einen peroxidischen Sauerstoffatom und dem ihm benachbarten tetrakoordinierten Schwefelatom sind günstige Voraussetzungen für den hetero-

lytischen Zerfall der Peroxide **3** (Gl. 7) bzw. die nukleophile 1,2-Umlagerung von **1** in **7** (Gl. 12):



EXPERIMENTELLER TEIL

Experimentelle Einzelheiten zu den Reaktionen von Peroxiden mit Schwefeltrioxid und zur Vorbereitung der thermolabilen Substanzen für die iodometrische bzw. alkalimetrische Titration finden sich in Lit.⁴ Der Massenanteil an peroxidischem Sauerstoff wird im folgenden als O_p bezeichnet. Die Basenäquivalente sind in ml 0.1 N NaOH/100 mg Substanz angegeben (potentiometrische Titration; Einwaagen 100–200 mg).

*Ausgangssubstanzen*¹⁰. Die *n*-Alkylhydroperoxide wurden nach,¹¹ tert.-Butylhydroperoxid nach,¹² Bis(trimethylsilyl)peroxid nach⁴ erhalten. Die Natrium(alkyl)peroxide und Trimethylsilyl(alkyl)peroxide wurden in Anlehnung an¹³ dargestellt.

*Natrium(*n*-propyl)peroxid.* Zu einer Lösung von 7.6 g (0.1 mol) *n*-C₃H₇OOH in 100 ml abs. Ether werden bei –10°C unter Rühren 18.3 g (0.1 mol) NaN(SiMe₃)₂ als Suspension in 100 ml Ether langsam zugetropft. Nach 1 Stunde Rühren wird das Produkt unter trockenem N₂ abfiltriert, dreimal mit je 20 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 8.8 g (90%). C₃H₇NaO₂ (98.08): O_p gef. 32.5, ber. 32.63%. Analog: *Natrium(*n*-butyl)peroxid*; Ausbeute 94%; C₄H₉NaO₂ (112.10): O_p gef. 28.5, ber. 28.55%. *Natrium(tert.-butyl)peroxid*; Ausbeute 92%; O_p gef. 28.5%. *Natrium(*n*-pentyl)peroxid*; Ausbeute 90%; C₅H₁₁NaO₂ (126.14): O_p gef. 24.9, ber. 25.37%.

*Trimethylsilyl(*n*-propyl)peroxid.* Zu einer Suspension von 4.90 g (0.05 mol) NaOOC₃H₇ in 50 ml abs. Ether werden bei 20°C unter Röhren 5.42 g (0.05 mol) Me₃SiCl in 30 ml Ether getropft. Nach 24 Stunden Rühren wird das NaCl unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit Ether gewaschen und die vereinigte etherische Phase fraktioniert. Ausbeute: 6.7 g (90%); Sdp. 42°C/65 mbar; n_D²⁰ 1.3948. C₆H₁₆O₂Si (148.29): O_p gef. 21.5, ber. 21.58%; C gef. 48.7, ber. 48.60%; H gef. 10.6, ber. 10.88%. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 0.20 (s; 9 H; CH₃—Si); 0.94 (t; 3 H; CH₃—C); 1.20–1.73 (m; 2 H; C—CH₂—C); 3.93 (t; 2 H; C—CH₂—O).

*Trimethylsilyl(*n*-butyl)peroxid.* Analog aus je 0.1 mol NaOOC₄H₉ und Me₃SiCl. Ausbeute: 14.5 g (90%); Sdp. 46°C/45 mbar; n_D²⁰ 1.4032; d₄²⁰ 0.8430 g · cm^{−3}. C₇H₁₈O₂Si (162.31): O_p gef. 19.4, ber. 19.72%; C gef. 51.5, ber. 51.80%; H gef. 18.3, ber. 18.14%. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 0.19 (s; 9 H; CH₃—Si); 0.91 (t; 3 H; CH₃—C); 1.19–1.69 (m; 4 H; C—CH₂—CH₂—C); 3.93 (t; 2 H; C—CH₂—O). MS (70 eV): m/e = 162 (M⁺; 61%); 147 ([CH₃]₃SiOSi[CH₃]₂ oder M⁺—CH₃; 66); 133 (M⁺—C₂H₅; 17); 117 (M⁺—3 CH₃; 15); 105 ([CH₃]₃SiOO⁺ oder M⁺—C₄H₉; 20); 75 ([CH₃]₂SiOH⁺; 100).

*Trimethylsilyl(*n*-pentyl)peroxid.* Analog. Ausbeute: 10.6 g (60%); Sdp. 47°C/16 mbar; n_D²⁰ 1.4097; d₄²⁰ 0.8414 g · cm^{−3}. C₈H₂₀O₂Si (176.34): O_p gef. 18.0, ber. 18.15%; C gef. 55.0, ber. 54.49%; H gef. 11.2, ber. 11.43%. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 0.18 (s; 9 H; CH₃—Si); 0.89 (t; 3 H; CH₃—C); 1.16–1.76 (m; 6 H; C—[CH₂]₃—C); 3.92 (t; 2 H; C—CH₂—O). MS (70 eV): m/e = 176 (M⁺; 22%); 147 ([CH₃]₃SiOSi[CH₃]₂; 9); 145 ([CH₃]₃SiOC₅H₁₁⁺; 21); 105 ([CH₃]₃SiOO⁺; 9); 103 (C₅H₁₁OO⁺; 17); 75 ([CH₃]₂SiOH⁺; 100).

Trimethylsilyl(*n*-alkyl)peroxomonosulfate (**3**)

*Trimethylsilyl(*n*-propyl)peroxomonosulfat.* Aus 2.22 g (15 mmol) Me₃SiOOC₃H₇ in 30 ml CH₂Cl₂ und 1.20 g (15 mmol) SO₃ in 10 ml CH₂Cl₂, Temperatur: –50°C. Reaktionszeit: 30 Minuten. Entfernung des Lösungsmittels bei –35°C. Produkt: 3.4 g einer wasserklaren, viskosen Flüssigkeit. C₆H₁₆O₅SSi (228.35): O_p gef. 13.7, ber. 14.01%; Basenäquivalent: gef. 8.90, ber. 8.76. Das gleiche Produkt entstand aus 2.22 g (15 mmol) des Peroxids in 30 ml CH₂Cl₂ und 2.40 g (30 mmol) SO₃ in 20 ml CH₂Cl₂. Entfernung des Lösungsmittels und des überschüssigen SO₃ bei –35°C (O_p gef. 13.9%). Hydrolyse (Gl. 6): Zu 10.2 g (45 mmol) der Substanz wurden bei –35°C 20 ml Eiswasser getropft. Nach Erwärmen auf Zimmertempera-

tur wurde das Gemisch mit drei 5 ml-Portionen CH_2Cl_2 extrahiert. Fraktionierung der mit Na_2SO_4 getrockneten organischen Phase lieferte 3.1 g (19 mmol) Hexamethyldisiloxan und 3.0 g (40 mmol) *n*-Propylhydroperoxid (Sdp. 35°C/27 mbar; n_D^{20} 1.3950; Lit.:¹⁴ n_D^{20} 1.3890; O_p : gef. 42.3, ber. 42.06%). Peroxidfreie wäßrige Phase: stark sauer, $+ \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaSO}_4$. Thermolyse (Gl. 7): 6.4 g (28 mmol) der Substanz wurden vorsichtig im geschlossenen Gefäß erwärmt. Bei -13°C erfolgte heftiger Zerfall unter Bildung einer dunkelbraunen, dickflüssigen Masse. Destillation lieferte 1.2 g (21 mmol) *n*-Propanal (Sdp. 48°C; n_D^{20} 1.3638; ¹H-NMR-Spektrum identisch mit dem einer authentischen Vergleichsprüfung; Schmp. des Semicarbazons: 89°C).

Trimethylsilyl(n-butyl)peroxomonosulfat. Analog aus 1.62 g (10 mmol) $\text{Me}_3\text{SiOOC}_4\text{H}_9$ und 0.80 g (10 mmol) SO_3 bei -35°C in einer Stunde. Produkt: 2.4 g. $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{O}_5\text{SSi}$ (242.37): O_p gef. 12.9, ber. 13.20%; Basenäquivalent gef. 8.20, ber. 8.25. Gleiches Produkt bei Verwendung eines 100%igen SO_3 -Überschusses (O_p gef. 12.8%). Hydrolyse: Aus 7.3 g (30 mmol) der Substanz wurden wie oben erhalten: 1.9 g (12 mmol) Hexamethyldisiloxan und 2.2 g (25 mmol) *n*-Butylhydroperoxid (Sdp. 42°C/10 mbar; n_D^{20} 1.4029; Lit.:¹¹ n_D^{20} 1.4057; O_p : gef. 35.8, ber. 35.51%). Thermolyse: 2.4 g (10 mmol) der Substanz wurden durch langsames Erwärmen auf -10°C zersetzt. Destillation lieferte etwa 0.5 g (7 mmol) *n*-Butanal (Sdp. 74-75°C; n_D^{20} 1.3838; ¹H-NMR; Schmp. des Semicarbazons: 104-105°C).

Trimethylsilyl(n-pentyl)peroxomonosulfat. Analog aus 3.53 g (20 mmol) $\text{Me}_3\text{SiOOC}_5\text{H}_{11}$ und 1.60 g (20 mmol) SO_3 . Produkt: 5.2 g. $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_5\text{SSi}$ (256.40): O_p gef. 12.3, ber. 12.48%; Basenäquivalent gef. 7.90, ber. 7.80. Hydrolyse: Aus 6.4 g (25 mmol) der Substanz wurden wie oben erhalten: 1.5 g (9 mmol) Hexamethyldisiloxan und 1.8 g (17 mmol) *n*-Pentylhydroperoxid (Sdp. 41°C/5 mbar; n_D^{20} 1.4139; Lit.:¹¹ n_D^{20} 1.4146; O_p : gef. 30.4, ber. 30.72%).

Natrium(*n*-alkyl)peroxomonosulfate (5)

*Natrium(*n*-propyl)peroxomonosulfat.* Aus 9.80 g (100 mmol) NaOOC_3H_7 als Suspension in 70 ml CH_2Cl_2 und 8.00 g (100 mmol) SO_3 in 20 ml CH_2Cl_2 . Temperatur: -35°C. Reaktionszeit: 1 Stunde. Produkt: 17.8 g eines weißen, feinteiligen Pulvers. $\text{C}_3\text{H}_7\text{NaO}_5\text{S}$ (178.14): O_p gef. 17.9, ber. 17.96%. Zersetzungstemperatur: 50°C. Hydrolyse (Gl. 9): Es wurden 10 ml Eiswasser zu 17.8 g (100 mmol) der Substanz bei -30°C getropft, die erstarrte Mischung langsam aufgetaut, die trübe Flüssigkeit dreimal mit je 10 ml Benzol extrahiert, die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet und fraktioniert. Produkt: 6.2 g (82 mmol) *n*-Propylhydroperoxid (n_D^{20} 1.3954; O_p : gef. 42.2%). Eindampfen der wäßrigen Phase und Trocknen des festen Rückstands bei 80°C/1 mbar lieferte 11.70 g (= 97 mmol NaHSO_4) eines weißen, Na^+ - und SO_4^{2-} -haltigen Produkts mit einem Basenäquivalent von 8.30 (ber. für NaHSO_4 : 8.33).

*Natrium(*n*-butyl)peroxomonosulfat.* Aus 11.20 g (100 mmol) NaOOC_4H_9 in 70 ml CH_2Cl_2 und 8.00 g (100 mmol) SO_3 in 20 ml CH_2Cl_2 (-35°C; 1 Stunde). Produkt: 19.2 g. $\text{C}_4\text{H}_9\text{NaO}_5\text{S}$ (192.16): O_p gef. 16.5, ber. 16.65%. Zersetzungstemperatur: 38°C. Hydrolyse: Aus 19.2 g (100 mmol) der Substanz wurden wie oben erhalten: 7.75 g (86 mmol) *n*-Butylhydroperoxid (n_D^{20} 1.4031; O_p : gef. 35.5%); 11.64 g (97 mmol) NaHSO_4 (Basenäquivalent gef. 8.25).

Hydrogen(*n*-alkyl)peroxomonosulfate (6)

*Hydrogen(*n*-propyl)peroxomonosulfat.* Aus 2.09 g (27.5 mmol) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$ in 30 ml CH_2Cl_2 und 2.20 g (27.5 mmol) SO_3 in 10 ml CH_2Cl_2 (-35°C; 30 Minuten). Produkt: 4.3 g einer klaren, farblosen Flüssigkeit. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_5\text{S}$ (156.15): O_p gef. 19.9, ber. 20.49%. Zersetzungstemperatur: -12°C. Hydrolyse (Gl. 11): Durchführung wie oben beschrieben. Produkt aus 4.3 g (27.5 mmol) Substanz: 1.7 g (22.4 mmol) *n*-Propylhydroperoxid (n_D^{20} 1.3950; O_p : gef. 42.3%).

*Hydrogen(*n*-butyl)peroxomonosulfat.* Aus 4.73 g (52.5 mmol) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OOH}$ in 30 ml CH_2Cl_2 und 4.20 g (52.5 mmol) SO_3 in 10 ml CH_2Cl_2 (-35°C; 30 Minuten). Produkt: 8.9 g. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}$ (170.18): O_p gef. 18.6, ber. 18.80%. Zersetzungstemperatur: -10°C. Hydrolyse: Produkt aus 8.9 g (52.5 mmol) Substanz: 4.3 g (47.7 mmol) *n*-Butylhydroperoxid (n_D^{20} 1.4035; O_p : gef. 35.7%).

Umlagerung von Bis(trimethylsilyl)peroxomonosulfat (1)

Hydrolyse des Umlagerungsprodukts. 1 wurde aus 60.9 g (340 mmol) $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$ und 27.4 g (340 mmol) SO_3 in insgesamt 600 ml CH_2Cl_2 bei -30°C hergestellt.⁴ Die Umlagerung war bei Zimmertemperatur nach 20 Tagen beendet (Peroxidnachweis mit KI - und TiOSO_4 -Reagenz negativ). Abpumpen des Lösungsmittels ergab 88.5 g (340 mmol) 7 als farblose Flüssigkeit. Basenäquivalent: gef. 7.70 (unmittelbar nach Hydrolyse mit Eiswasser) bzw. 7.78 (nach 20 Stunden Erhitzen mit 0.2 N H_2SO_4), ber. nach Gl. (13) für $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_5\text{SSi}_2$ (258.44): 7.74.

Das Umlagerungsprodukt wurde in 800 ml 6 N HCl getropft, das Gemisch mit Ether extrahiert, der Ether nach Trocknen mit Na₂SO₄ abgetrieben und das flüssige Gemisch destillativ in sieben Fraktionen aufgetrennt, deren erste (Sdp. 98–102°C/1 bar; 10.0 g) als Hexamethyldisiloxan identifiziert wurde (¹H-NMR; n_D^{20} 1.3773). Weitere Fraktionen: 133–140°C/1 bar (1.7 g; n_D^{20} 1.3852); 180–189°C/1 bar (2.7 g; 1.3876); 50–60°C/4 mbar (1.3 g; 1.3910); 73–98°C/4 mbar (4.7 g; 1.3943); 115–142°C/4 mbar (2.8 g; 1.3982); 170–212°C/4 mbar (2.8 g; 1.4027); Zwischenläufe und Rückstand ca. 10 g. Alle Fraktionen waren in Wasser unlöslich und hydrolysebeständig. Ab der zweiten Fraktion wiesen die ¹H-NMR-Spektren jeweils mehrere Signale unterschiedlicher Intensität im MeSi-Bereich ($\delta < 1$), aber keine weiteren Signale auf. Der Gang der Siedepunkte und der Brechungssindizes entspricht den Werten der reinen Methylsiloxane Me₃SiO[Me₂SiO]_nSiMe₃ mit $n = 0$ –9.¹⁵

Thermische Zersetzung des Umlagerungsprodukts. 16.2 g (63 mmol) **7** wurden bei ca. 0.05 mbar destilliert. Die ersten flüchtigen Zersetzungsprodukte entstanden ab 50°C und wurden in Kühlfallen (–196°C) kondensiert. Fraktionierung der erhaltenen wasserklaren Flüssigkeit (4.0 g) bei 1 bar ergab: Trimethyl(methoxy)silan (1.90 g; 18.3 mmol), Sdp. 58°C/1005 mbar, n_D^{20} 1.3668 (Lit.:¹⁶ Sdp. 55.3–55.8°C/985 mbar, n_D^{20} 1.3675), ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.05$ (s; 9 H), 3.38 (s; 3 H); Hexamethyldisiloxan (1.71 g; 10.5 mmol), Sdp. 98–99°C/1005 mbar, n_D^{20} 1.3770.

Als erste bei Raumtemperatur kondensierbare Fraktion wurde bei 60–61°C Methyl(trimethylsilyl)sulfat erhalten (3.29 g; 17.9 mmol); n_D^{20} 1.4705 (Lit.:¹⁷ n_D^{20} 1.4705); ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.38$ (s; 9 H), 3.85 (s; 3 H); Basenäquivalent 5.34 unmittelbar nach Lösen in kaltem Wasser bzw. 10.86 nach 20 Stunden Erhitzen mit 0.2 N H₂SO₄ (vgl. unten). Eine weitere, bei 120°C/0.05 mbar übergehende Fraktion (0.65 g) enthielt Me_nSiOSO₂⁻ und MeOSO₂⁻-Gruppen: ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.25$ (s; I = 1), 0.38 (s; 3), 0.50 (s; 4), 3.76 (s; 3); Basenäquivalent 7.36 bei sofortiger Titration bzw. 11.50 nach 20 Stunden Erhitzen mit 0.2 N H₂SO₄.

Aus dem nichtflüchtigen Rückstand (8.2 g) entstand bei Behandlung mit viel kaltem Wasser ein kautschukartiges Produkt (4.1 g), das abfiltriert (Filtrat stark sauer, + Ba²⁺ → BaSO₄), mit Wasser und Aceton gründlich gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Analyse: C 29.2, H 7.3, Si 34.0, S 3.0%; ber. für [SiMe₂O(SO₃)_{0.1}]_x: C 29.23, H 7.36, Si 34.19, S 3.91%.

Hydrolyseverhalten von Methyl(trimethylsilyl)sulfat. Das Basenäquivalent von MeOSO₂OSiMe₃ (C₄H₁₂O₄SSi; 184.28) berechnet sich zu 5.43 für den ersten Hydrolyseschritt (→ Me₃SiOH + H₃O⁺ + MeOSO₃⁻) bzw. zu 10.85 für die vollständige Hydrolyse (→ Me₃SiOH + MeOH + 2 H₃O⁺ + SO₄²⁻). Mit einer aus MeOSiMe₃ und SO₃ hergestellten¹⁸ Vergleichsprüfung wurden die folgenden Werte erhalten (Einwaage jeweils 100–200 mg): 5.56 (Lösen in 20 ml Wasser, sofortige Titration); 5.87 (20 ml Wasser, 1 Stunde bei 100°C); 5.45 (20 ml 0.1 N NaOH, 1 Stunde bei 100°C, Rücktitration mit 0.1 N HCl); 8.65 bzw. 10.82 (30 ml 0.2 N H₂SO₄, 2.5 bzw. 20 Stunden bei 100°C, Titration der Gesamtsäure mit 0.1 N NaOH).

Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)peroxiddisulfat (2)

Die Substanz wurde aus 10.9 g (61 mmol) Me₃SiOOSiMe₃ und 9.8 g (122 mmol) SO₃ in 200 ml absolutem CH₂Cl₂ bei –20°C hergestellt⁴ und die Lösung nach 1 Stunde rasch auf Zimmertemperatur erwärmt. Aus dem entweichenden Gasgemisch wurde das HCl in Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, das nicht kondensierbare CO hinter den Kühlfallen in einem Glaskolben oder einer Gasmaus aufgefangen. Identifizierung: CO durch Reaktion mit PdCl₂-Lösung und durch das IR-Spektrum ($\nu = 2143$ cm⁻¹; charakteristische Rotationsstruktur); HCl durch Reaktion mit AgNO₃-Lösung und durch das IR-Spektrum (Rotationsstruktur).

Faktionierung der Lösung: Trimethylsilylchlorosulfat (6.2 g; 33 mmol), Sdp. 55–56°C/1.5 mbar, farblose Flüssigkeit, n_D^{20} 1.4175 (Lit.:¹⁹ n_D^{20} 1.4225), ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.43$ ppm (s; identisch mit der chemischen Verschiebung einer aus Me₃SiCl und SO₃ dargestellten²⁰ Vergleichsprüfung), Cl gef. 18.7, ber. 18.79%; Bis(trimethylsilyl)sulfat (2.5 g; 10.3 mmol), Sdp. 85–90°C/5.3 mbar, Schmp. 46°C (Lit.:¹⁸ Schmp. 46–50°C), große, gut ausgebildete, farblose Kristalle. Rückstand: Dunkle viskose Flüssigkeit, die noch MeSi-Gruppen enthält (¹H-NMR), im übrigen die Eigenschaften von konz. Schwefelsäure aufweist.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATUR

1. 16. Mitteilung: D. Käss, H. Oberhammer, D. Brandes und A. Blaschette, *J. Mol. Struct.*, **40**, 65 (1977).
2. B. Bressel und A. Blaschette, *Z. anorg. allg. Chem.*, **377**, 162 (1970).

3. A. Blaschette und B. Bressel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **377**, 174 (1970).
4. B. Bressel und A. Blaschette, *Z. anorg. allg. Chem.*, **377**, 182 (1970).
5. Monomeres SO₃ hat bei -40°C einen Dampfdruck von ca. 6.5 mbar [A. Smits, *Z. Phys. Chem.*, A **152**, 432 (1931)].
6. Das stark saure Medium begünstigt die Bildung niedermolekularer Polydimethylsiloxane [W. I. Patnode und F. C. Schmidt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 2272 (1945)].
7. M. Schmidt und H. Fischer, *Z. Chem.*, **8**, 253 (1968).
8. Übersicht: A. Blaschette und D. Brandes, *Chemiker-Ztg.*, **90**, 125 (1975) und dort zitierte Literatur; Nachdruck in: W. Weigert (Hrsg.), Wasserstoffperoxid und seine Derivate (Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1978), S. 165.
9. E. Castellano, R. Gatti, J. E. Sicre und H. J. Schumacher, *Z. Phys. Chem.*, (Frankfurt/M.) **42**, 174 (1964).
10. Unter experimenteller Mitarbeit von Oum-el-khir Braham.
11. H. R. Williams und H. S. Mosher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2984 (1954).
12. N. A. Milas und D. Surgenor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 25, 643 (1946).
13. B. Bressel und A. Blaschette, *Z. anorg. allg. Chem.*, **377**, 196 (1970).
14. E. J. Harris, *Proc. Roy. Soc.*, A **173**, 126 (1938).
15. W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone* (Verlag Chemie, Weinheim, 1968), S. 216, Tab. 33.
16. S. H. Langer, S. Connell und I. Wender, *J. Org. Chem.*, **23**, 50 (1958).
17. N. Duffaut, P. Bourgeois und R. Calas, 3rd International Symposium on Organometallic Chemistry (München 1967), S. 22.
18. M. Schmidt und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **70**, 469 (1958); *Chem. Ber.*, **93**, 878 (1960); **94**, 2446 (1961).
19. N. Duffaut, R. Calas und J. Dunoguès, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1963**, 512.
20. M. Schmidt und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **70**, 657 (1958).