

Preliminary communication

Über Peroxoverbindungen
XI*. Nichtradikalische Substitutions- und Redoxreaktionen des
Bis(trimethylsilyl)peroxyds

DIETMAR BRANDES und ARMAND BLASCHETTE

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

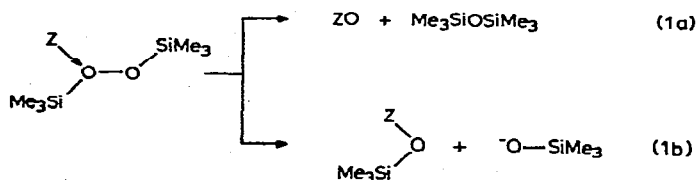
(Eingegangen den 14. Dezember 1972)

SUMMARY

The reactivity of bis(trimethylsilyl)peroxide with a variety of nucleophilic, electrophilic, oxidizing, and reducing agents has been investigated.

Wir haben gefunden, dass das aus Me_3SiCl und wasserfreiem H_2O_2 in Gegenwart von Pyridin in Diäthyläther leicht darstellbare² Bis(trimethylsilyl)peroxyd (BTSP) bereits unter schonenden Bedingungen einer Vielzahl von Reaktionen zugänglich ist, zu denen das element-homologe Di-tert-butylperoxyd unter vergleichbaren Umständen nicht befähigt ist. Die Umsetzungen wurden im allgemeinen bei Temperaturen durchgeführt, bei denen eine thermische Homolyse der O—O-Bindung von BTSP unter Bildung von Trimethylsiloxy-Radikalen noch nicht zu erwarten ist. Sie erfolgen unter den angegebenen Bedingungen mit guter bis quantitativer Ausbeute und lassen sich nach mechanistischen Gesichtspunkten in fünf Klassen einordnen.

1. Nucleophiler Angriff an einem O-Atom des BTSP, verbunden mit einer Oxydation des Nucleophils Z: Nach (1a) werden Pyridin zu Pyridin-N-oxyd (116°, 10 h, überschüssiges Pyridin als Solvens), Triphenylphosphin zu Triphenylphosphinoxid



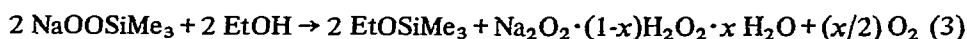
*X. Mitteilung siehe Ref. 1.

(65°, 1 h, Petroläther), Triäthylphosphit zu Triäthylphosphat (20°, 15 h, Petroläther), Diäthylsulfid je nach Bedingungen zu Diäthylsulfoxyd (Sulfid im Überschuss, 80° Äthanol oder zu Diäthylsulfon (BTSP) im überschuss, 20°, 6 h, Äthanol oder Petroläther), Thiophenol zu Benzolsulfonsäure (BTSP im Überschuss, 20°, 80 h, Toluol) oxydiert. Nach (1b) reagieren metallorganische Verbindungen mit polarer M—C-Bindungen, so n-Butyllithium zu n-Butoxytrimethylsilan und Lithiumtrimethylsilanolat (20°, 30 min, Diäthyläther), ferner Äthylmagnesiumjodid zu Äthoxytrimethylsilan und einem nicht näher charakterisierten Festkörper mit der Zusammensetzung eines "Trimethylsiloxymagnesiumjodids" (20°, 1 h, Diäthyläther).

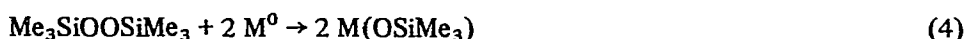
2. Nucleophiler Angriff an einem Si-Atom des BTSP unter Verdrängung eines Me_3SiOO^- -Anions: Dieser Reaktionstyp wird bevorzugt, wenn das nucleophile Zentrum ein (negativ geladenes) O-Atom ist. Ein Beispiel hierfür ist die Hydrolyse des BTSP, die in saurem oder neutralem Medium nur langsam, in stark alkalischer Lösung (10 M NaOH) hingegen sehr rasch bis zur vollständigen Spaltung des Peroxyds in Me_3SiOH (bzw. $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$) und H_2O_2 abläuft. Eine Suspension von alkoholfreiem Natriumäthylat in Toluol setzt sich mit der äquimolaren Menge BTSP bei 20° in 14 h glatt nach (2) zu Äthoxytrimethylsilan und bislang unbekanntem Natrium(trimethylsilyl)peroxyd um.



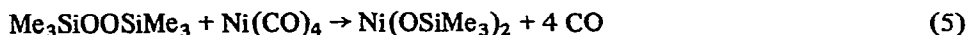
Dieses ist eine feste, farblose, bei Raumtemperatur stabile Verbindung, die mit Me_3SiCl (20°, 24 h, ätherische Suspension) wieder in BTSP überführt werden kann. Bei der Einwirkung äthanolischer Natriumäthylat-Lösung auf BTSP erleidet das zunächst gebildete Natrium(trimethylsilyl)peroxyd weiteren Abbau zu Natriumperoxydperoxyhydrat, welches bereits bei Raumtemperatur langsam Sauerstoff abgibt:



3. Redoxreaktionen unter Übertragung von zwei Elektronen auf BTSP: Mit toluolischen Suspensionen von feinverteiltem Li, Na oder K reagiert BTSP bei 20° in 1–2 h quantitativ zu den Metalltrimethylsilanolaten:



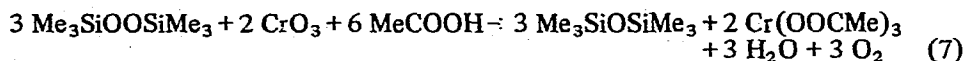
Die Umsetzung mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (20–40°, 30 min, Petroläther) lieferte erstmalig analysenreines Nickel(II)-trimethylsilanolat (vgl. Ref. 3) als hellgrünen, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen und nicht sublimierbaren Festkörper, der bereits



knapp oberhalb Raumtemperatur langsam, bis 480° vollständig zu $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ und schwarzem NiO zerfällt. Mit Dibenzolchrom(0) reagiert BTSP bei 20° nicht; bei erhöhter

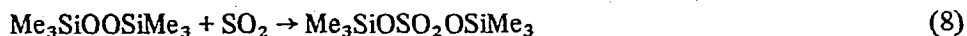
Temperatur (80°, 10 h, Benzol) führt die Umsetzung über im einzelnen noch nicht geklärte Schritte zu Cr₂O₃, Me₃SiOSiMe₃, Wasser und Biphenyl.

4. Redoxreaktionen unter Übertragung von zwei Elektronen auf das Substrat und Oxydation des peroxydischen zu elementarem Sauerstoff: BTSP wird durch Bleitetraacetat oder Chromtrioxyd in wasserfreier Essigsäure bei 20° innerhalb weniger Minuten oxydiert, wobei nach den Bruttogleichungen (6) bzw. (7) ein Mol O₂ pro Mol Peroxyd entsteht. Möglicherweise handelt es sich dabei nicht um Reaktionen des intakten



BTSP-Moleküls, sondern um solche von protolytischen Abbauprodukten (Me₃SiOOH, H₂O₂, MeCO₃H). Dafür spricht der Befund, dass unter bestimmten Bedingungen, etwa beim Eintropfen von CrO₃/Essigsäure in überschüssige BTSP-Lösung in Essigsäure, dem Redoxvorgang (7) eine Übertragung der Peroxogruppe auf das Chrom(VI) vorgelagert ist; dabei entsteht intermediär blaues CrO₅, das mit 1,10-Phenanthrolin als stabiles 1/1-Addukt abgefangen werden konnte. Einen weiteren Hinweis auf die Beweglichkeit der Peroxogruppe des BTSP in wasserfreier Essigsäure fanden wir bei der Umsetzung mit Triphenylcarbinol (80°, 6 h), die in 80% Ausbeute zu Bis(triphenylmethyl)peroxyd führte.

5. Elektrophiler Angriff an einem O-Atom des BTSP: In Analogie zu den früher beschriebenen⁴⁻⁵ Umsetzungen mit 1 bzw. 2 Mol SO₃ (-30°, 1 h, CH₂Cl₂) zu Bis(trimethylsilyl)peroxomonosulfat bzw. Bis(trimethylsilyl)peroxodisulfat reagiert BTSP mit flüssigem SO₂ (-20°, 2 h) quantitativ zu Bis(trimethylsilyl)sulfat:



LITERATUR

- 1 A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 384 (1971) 177.
- 2 W. Hahn und L. Metzinger, *Z. Makromol. Chem.*, 21 (1956) 113.
- 3 H.F. Klein und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 885; *Angew. Chem. Internat. Ed.* 9 (1970) 903.
- 4 A. Blaschette, B. Bressel und U. Wannagat, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 430; *Angew. Chem. Internat. Ed.* 8 (1969) 450.
- 5 B. Bressel und A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 377 (1970) 182.