

Journal of Organometallic Chemistry, 73 (1974) 217–227
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ÜBER PEROXOVERBINDUNGEN

XII*. NICHTRADIKALISCHE REAKTIONEN DES BIS(TRIMETHYLSILYL)-PEROXIDS

DIETMAR BRANDES und ARMAND BLASCHETTE

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

(Eingegangen den 7. Januar 1974)

Summary

Even under mild conditions (temperatures below 100°, aprotic solvents), bis(trimethylsilyl)peroxide (BTSP) undergoes a variety of reactions not encountered with the element-homologous di-*t*-butyl peroxide. It reacts with *n*-BuLi, Grignard reagents (RMgX), NaAl(H)₂(OCH₂CH₂OMe)₂, and NaOEt forming Me₃SiOBu + LiOSiMe₃, Me₃SiOR + "XMgOSiMe₃", H₂ + NaAl(OSiMe₃)₂(OCH₂CH₂OMe)₂, and Me₃SiOEt + NaOOSiMe₃, respectively. The following oxidations can be effected by BTSP with high yields: SR₂ to OSR₂ and O₂SR₂ (R = Me, Et), P(OEt)₃ to OP(OEt)₃, EPh₃ to OEPH₃ (E = P, As, Sb). BTSP is reduced by alkali metals and by Ni(CO)₄ to give MOSiMe₃ (M = Li, Na, K) or Ni(OSiMe₃)₂, respectively. With liquid sulfur dioxide BTSP forms quantitatively bis(trimethylsilyl) sulfate.

Zusammenfassung

Bis(trimethylsilyl)peroxid (BTSP) ist unter schonenden Bedingungen (Temperaturen unter 100°, aprotische Lösungsmittel) einer Vielzahl von Reaktionen zugänglich, zu denen das element-homologe Di-*t*-butylperoxid nicht befähigt ist. Es reagiert mit *n*-BuLi zu Me₃SiOBu und LiOSiMe₃, mit Grignard-Verbindungen RMgX zu Me₃SiOR und "XMgOSiMe₃", mit NaAl(H)₂(OCH₂CH₂OMe)₂ zu H₂ und NaAl(OSiMe₃)₂(OCH₂CH₂OMe)₂ sowie mit NaOEt zu Me₃SiOEt und NaOOSiMe₃. Die folgenden Oxydationen sind mit guten Ausbeuten durchführbar: SR₂ zu OSR₂ und O₂SR₂ (R = Me, Et), P(OEt)₃ zu OP(OEt)₃, EPh₃ zu OEPH₃ (E = P, As, Sb). BTSP wird von Alkalimetallen zu den entsprechenden Trimethylsilanolaten MOSiMe₃ (M = Li, Na, K), von Ni(CO)₄ zu Ni(OSiMe₃)₂ reduziert. Mit flüssigem Schwefeldioxid reagiert BTSP quantitativ zu Bis(trimethylsilyl)sulfat.

* XI. (vorläufige) Mitteilung siehe Ref. 1.

Einleitung

Gemessen an den gut untersuchten Dialkylperoxiden sind bisher nur spärliche Informationen über das reaktive Verhalten von Bis(organosilyl)peroxiden bekanntgeworden. Als Modellsubstanz für eine systematische chemische Charakterisierung der Gruppierung $\geq\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\leq$ haben wir das einfachste an den Si-Atomen vollalkylierte Bis(organosilyl)peroxid, nämlich das aus Me_3SiCl und reinem H_2O_2 leicht zugängliche [2,3] Bis(trimethylsilyl)peroxid (BTSP; Sdp. $36^\circ/30\text{ mm}$; n_{D}^{20} 1.3970) gewählt. Auf diese Weise wird ein direkter Vergleich mit dem besonders gründlich untersuchten element-homologen Di-*t*-butylperoxid möglich.

Generell hat sich gezeigt, dass BTSP eine wesentlich ausgeprägtere Reaktivität aufweist als das eher reaktionsträge Di-*t*-butylperoxid. Eine Korrelation dieses Befunds mit elektronischen und sterischen Moleküleigenschaften ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich, da die Strukturparameter (Bindungslängen und -winkel, Diederwinkel) der beiden Peroxide noch nicht bekannt sind. Versuchsweise kann die erhöhte Reaktivität des BTSP auf die gleichen Effekte zurückgeführt werden, die zur Deutung der reaktiven Unterschiede zwischen nichtperoxidischen Silicium-Sauerstoff-Verbindungen und ihren Kohlenstoff-Sauerstoff-Analogen herangezogen werden [4,5]. Neben dem grösseren kovalenten Radius und der geringeren Elektronegativität des Si-Atoms sowie der im Vergleich zu Alkylgruppen erhöhten Wanderungstendenz von Silylgruppen sind dies im wesentlichen die Fähigkeit des Siliciums zur Ausbildung pentakoordinierter Reaktionszwischenzustände unter Beteiligung niedrigerenergetischer unbesetzter Si-3*d*-Orbitale sowie die Möglichkeit zur Ausbildung von (*p*→*d*) π -Bindungsanteilen zwischen O- und Si-Atomen unter Aufweitung des Bindungswinkels am Sauerstoff und Verkürzung des Si-O-Bindungsabstands. Für die Existenz von (*p*→*d*) π -Anteilen in den Si-O-Bindungen von Silylperoxiden, die wegen der Verringerung der Elektronendichte an den Sauerstoffatomen zu einer Erleichterung nucleophiler Angriffe an der Peroxogruppe führen sollten, sprechen einige experimentelle Befunde, insbesondere schwingungsspektroskopische Untersuchungen an der Reihe $\text{Me}_3\text{COOCMe}_3/\text{Me}_3\text{COOSiMe}_3/\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$ [6] sowie Aciditätsmessungen an Hydroperoxiden des Typs R_3EOOH (E = Elemente der 4. Hauptgruppe) [7,8].

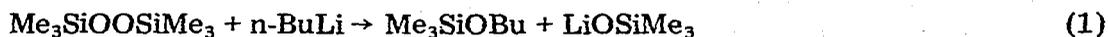
In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir Umsetzungen des BTSP mit aprotischen Substraten, die ausnahmslos bei relativ niedrigen Temperaturen in aprotischen Lösungsmitteln ablaufen. Es handelt sich also um charakteristische Reaktionen des intakten $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$ -Moleküls, an denen weder Thermolyseprodukte (z.B. Me_3SiO -Radikale) noch Protolyseprodukte (Me_3SiOOH , Me_3SiOH , HOOH) des BTSP beteiligt sind. Die Thermolyse des BTSP unter Homolyse der O-O-Bindung gewinnt erst bei Temperaturen oberhalb 100° an Bedeutung [2].

Ergebnisse

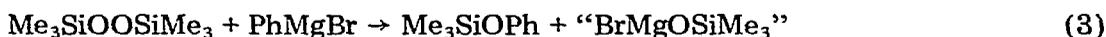
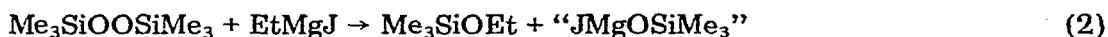
(1) Reaktionen mit Nucleophilen

(a) *Anionische Nucleophile*. BTSP setzt sich mit einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan bei Raumtemperatur in 0.5 Std. glatt zu Lithiumtrimethyl-

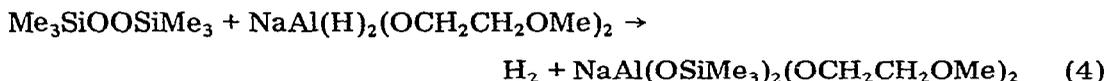
silanolat und n-Butoxytrimethylsilan um:



Die Reaktion (1) entspricht einem nucleophilen Angriff des Carbanions $n\text{-Bu}^-$ an einem peroxidischen Sauerstoffatom des BTSP unter Verdrängung eines Trimethylsilanolat-Anions. In gleicher Weise verlaufen die Umsetzungen mit ätherischen Lösungen von Äthylmagnesiumjodid bzw. Phenylmagnesiumbromid (Gl.2 und Gl.3). Während Di-t-butylperoxid durch n-Butyllithium [9] und Alkylmagnesiumhalogenide [10] ebenfalls leicht gespalten wird, reagiert es (wahrscheinlich infolge sterischer Hinderung) nicht mit Phenylmagnesiumbromid [11].

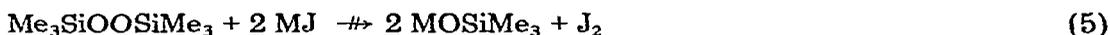


Eine Lösung von $\text{NaAl}(\text{H})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2$ (RED-AL[®]) in Benzol reduziert BTSP in exothermer Reaktion unter quantitativer Überführung des hydridischen in elementaren Wasserstoff:

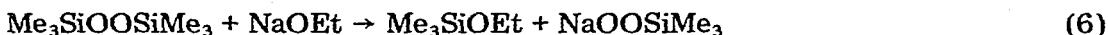


Das nach (4) gebildete komplexe Al-Trimethylsilanolat ist instabil und spaltet bereits bei 20° Hexamethyldisiloxan ab.

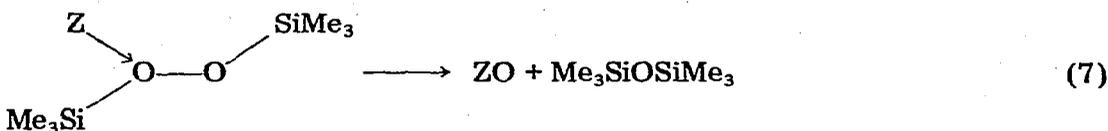
Tropft man BTSP zu einer Lösung von NaJ in abs. Pyridin, so wird das Peroxid katalytisch zu Sauerstoff und Hexamethyldisiloxan zersetzt. Eine benzolische BTSP-Lösung reagiert mit darin suspendiertem KJ auch in 10 Std. bei 80° praktisch nicht. Eine Oxydation des Jodids zu Jod, wie sie bei der Einwirkung von Dibenzoylperoxid auf KJ in siedendem Benzol beobachtet wurde [12], findet in keinem der beiden Fälle statt:



Eine Suspension von äthanolfreiem Natriumäthylat in Toluol setzt sich mit der äquimolaren Menge BTSP bei 20° in 14 Std. glatt zu Äthoxytrimethylsilan und dem bislang unbekanntem Natrium(trimethylsilyl)peroxid um (Gl.6). Der nucleophile Abbau des BTSP mit Äthylat erfolgt also nicht wie bei der Einwirkung von Carbanionen durch nucleophilen Angriff an der Peroxogruppe, sondern durch Angriff an einem Si-Atom unter Verdrängung eines Me_3SiOO^- -Anions.



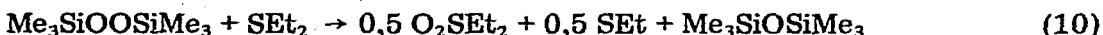
(b) *Neutrale Nucleophile.* In den Reaktionen dieses Typs äussert sich besonders deutlich die im Vergleich zu Di-t-butylperoxid stärker ausgeprägte Reaktivität des BTSP. Der aktivierte Komplex zerfällt dabei unter Übertragung eines Sauerstoffatoms auf das nucleophile Zentrum (S, P, As, Sb), dessen Oxydationszahl sich um zwei Einheiten erhöht:



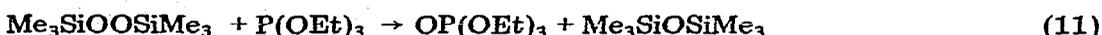
Während Thioäther allgemein gegen Dialkylperoxide stabil sind [13], wird Dimethylsulfid von BTSP bereits in apolaren Lösungsmitteln bei 65° langsam zu Dimethylsulfoxid oxydiert. Daneben entsteht immer eine geringe Menge Dimethylsulfon, da das Sulfoxid seinerseits glatt mit BTSP weiterreagiert:



Diäthylsulfid setzt sich bei Raumtemperatur in Petroläther mit der äquimolaren Menge BTSP bemerkenswerterweise zu Diäthylsulfon neben nicht veränderten Sulfid um:



Triäthylphosphit wird in Petroläther innerhalb 15 Std. bei 20° quantitativ zu Triäthylphosphat oxydiert:



Reaktion (11) ist unseres Wissens das erste Beispiel für die nichtradikalische Oxydation eines Trialkylphosphits durch ein Peroxid des Typs ROOR. Von Davies et al [14,15] wurde kürzlich die photochemisch induzierte radikalische Oxydation von P(OEt)_3 durch Di-*t*-butylperoxid und andere Peroxide beschrieben.

Triphenylphosphin, -arsin und -stibin werden von BTSP in verschiedenen Lösungsmitteln (Petroläther, Diäthyläther, Pyridin) verhältnismässig schnell zu den entsprechenden Oxiden umgesetzt:



(E = P, As, Sb)

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nur unwesentlich vom Lösungsmittel ab. Die Ausbeuten sinken in der Reihenfolge $\text{PPh}_3 > \text{AsPh}_3 > \text{SbPh}_3$ (Tabelle 1). Gegenüber den gleichen Substraten ist Di-*t*-butylperoxid ein erheblich schwächeres Oxydationsmittel: Während es noch mit PPh_3 bei erhöhter Temperatur (110–120°) zu OPPh_3 und Di-*t*-butyläther umgesetzt werden kann [16,17], reagiert es unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit AsPh_3 [13] und SbPh_3 (s. "Beschreibung der Versuche"). Dagegen konnten Davies und Roberts [18] zeigen, dass SbPh_3 von photochemisch aus Di-*t*-butylperoxid erzeugten Me_3CO -Radikalen nach einem $S_{\text{H}}2$ -Mechanismus angegriffen wird.

Da man die Reaktionsträgheit des Di-*t*-butylperoxids häufig auf eine sterische Abschirmung der Peroxogruppe durch die *t*-Butylgruppen zurückführt, haben wir zum Vergleich auch die Umsetzung von SbPh_3 mit Di-*n*-butylperoxid untersucht. Die Reaktion, die in siedendem Toluol (110°) erst nach 24 Std. beendet ist, liefert neben viel unverändertem SbPh_3 ein Gemisch aus Antimon-(III)-oxid und anderen, nicht identifizierten Produkten. Der vollständige Verbrauch des peroxidischen Sauerstoffs deutet auf einen radikalischen Reaktionsmechanismus unter teilweiser Beteiligung von Lösungsmittelmolekülen. Ein Vergleich mit der bei niedrigeren Temperaturen ablaufenden nichtradikalischen Oxydation von SbPh_3 durch BTSP zu OSbPh_3 ist daher nicht gegeben.

TABELLE 1

AUSBEUTEN BEI DER UMSETZUNG VON EPh_3 (E = P, As, Sb) MIT $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$

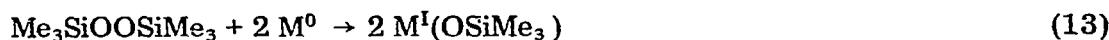
EPh_3	Reaktionsbedingungen	Ausbeute an OEPPh_3 (%)
PPh_3	25°; 1 Std.; Petroläther	91
	60°; 1 Std.; Petroläther	100
	60°; 0.5 Std.; Pyridin	95
AsPh_3	40°; 18 Std.; Petroläther	93
SbPh_3	-10°; 1.5 Std.; Petroläther	77
	25°; 18 Std.; Petroläther	81
BiPh_3	110°; 4 Std.; Petroläther	0

Triphenylwismut wird von BTSP in Petroläther bei mässigen Temperaturen nicht angegriffen. Auch nach einstündigem Erwärmen auf 120° lässt sich die Hauptmenge des BiPh_3 zurückgewinnen, das Peroxid hingegen hat vollständig abreagiert (vermutlich radikalisch unter Beteiligung des Lösungsmittels).

Völlig anders als mit BTSP und Di-t-butylperoxid verlaufen im übrigen die Reaktionen von AsPh_3 , SbPh_3 und BiPh_3 mit Di-benzoylperoxid: In diesem Fall bilden sich die isolierbaren Dibenzoate $\text{Ph}_3\text{E}[\text{OC}(\text{O})\text{Ph}]_2$ [13,19], während PPh_3 auch von BzOOBz nur zu OPPh_3 oxydiert wird [17].

(2) Reaktionen mit Alkalimetallen

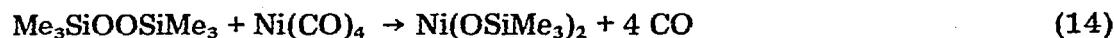
Suspensionen von Lithium, Natrium bzw. Kalium in Toluol reduzieren BTSP bei 20° in 1 bis 2 Std. quantitativ zu den entsprechenden Trimethylsilanolaten:



Bei höheren Temperaturen verlaufen die Reaktionen mit Natrium und Kalium recht stürmisch. Di-t-butylperoxid lässt sich mit Natrium ebenfalls zu Natrium-t-butylat reduzieren; unter gleichen Bedingungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch erheblich geringer [20]. Mit Magnesium und Zink reagiert BTSP nicht, reines Quecksilber wird oberflächlich oxydiert.

(3) Reaktion mit Nickeltetracarbonyl

Während Di-t-butylperoxid sich mit $(\text{Ni}(\text{CO})_4)$ nur in siedendem Toluol unter CO-Abspaltung zu Nickel(II)-t-butylat umsetzt [21], entsteht aus BTSP und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Petroläther schon bei 20–40° in quantitativer Ausbeute hellgrünes Nickel(II)-trimethylsilanolat:



Das wahrscheinlich koordinationspolymere $\text{Ni}(\text{OSiMe}_3)_2$ ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und lässt sich im Vakuum nicht sublimieren. Mit Wasser reagiert es wegen seiner hydrophoben Eigenschaften nur träge, an feuchter Luft tritt langsame oberflächliche Hydrolyse unter Vertiefung der grünen Farbe ein. Es zersetzt sich ab 50° langsam, bis 480° vollständig unter

Bildung von schwarzem Nickeloxid:

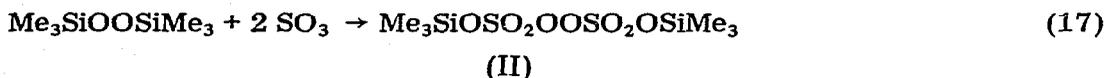
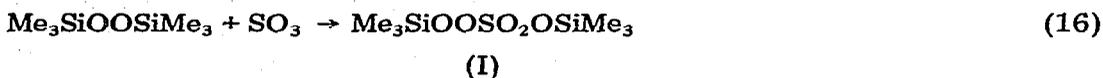


Das IR-Spektrum des $\text{Ni}(\text{OSiMe}_3)_2$ weist die für Trimethylsilanolate charakteristischen Banden [22] auf: 1258, 1252, 1097, 1050, 883, 846, 807 und 756 cm^{-1} (Nujolverreibung).

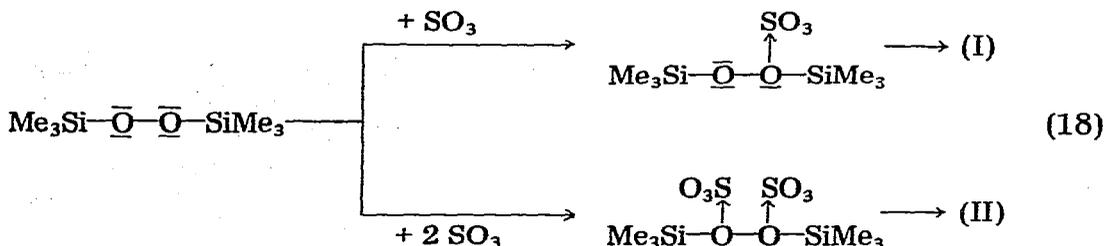
Klein und Schmidbaur erhielten bei der Umsetzung von NaOSiMe_3 mit $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ in Diäthyläther oder THF ein mit Me_3P verunreinigtes blaues Nickel(II)-trimethylsilanolat, das im wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie das nach (14) dargestellte reine Produkt aufwies [23,24].

(4) Reaktionen mit Elektrophilen

Wie in einer früheren Mitteilung beschrieben [3] entstehen aus BTSP und Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1/1 bzw. 1/2 (CH_2Cl_2 , -30 bis -20°) in glatter und quantitativer Reaktion die bei 20° instabilen Bis(trimethylsilyl)ester der Peroxomono- bzw. Peroxodischwefelsäure:



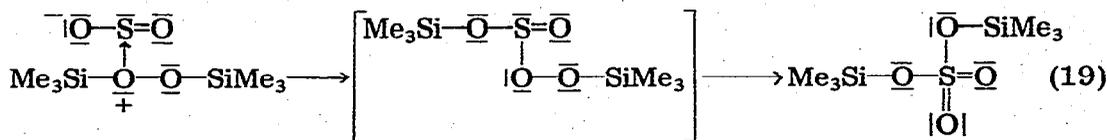
Zum Reaktionsverlauf ist anzunehmen, dass das elektrophile SO_3 sich primär an ein nichtbindendes Elektronenpaar der Peroxogruppe koordiniert. Die entstandenen Addukte lagern sich dann unter Wanderung der Me_3Si -Gruppen in die Ester (I) bzw. (II) um:



Di-t-butylperoxid wird von SO_3 unter vergleichbaren Bedingungen zersetzt. Mit Di-n-butylperoxid bildet SO_3 lediglich ein Addukt des obigen Typs, aus dem das SO_3 mit Pyridin unter Rückbildung des intakten Peroxids quantitativ abgespalten werden kann [3].

Ein ähnliches Verhalten zeigen die genannten drei Peroxide gegenüber Schwefeldioxid. Während Di-t-butylperoxid und Di-n-butylperoxid mit flüssigem SO_2 nicht reagieren, setzt sich BTSP bei -20° rasch und quantitativ zu Bis(trimethylsilyl)sulfat um. In Anbetracht der niedrigen Reaktionstemperatur ist auch hier ein nichtradikalischer Mechanismus als wahrscheinlich anzusehen, ähnlich wie er für die bei 20° ablaufende Gasphasenreaktion von $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$ mit SO_2 zu $\text{FSO}_2\text{OSO}_2\text{OSO}_2\text{F}$ nachgewiesen wurde [25]. Möglicherweise bildet sich durch Me_3Si -Wanderung primär das Bis(trimethylsilyl)peroxosulfit, welches dann

in einer schnellen, der Criegee-Umlagerung ("Peresterumlagerung") [26] vergleichbaren Reaktion in das isomere Bis(trimethylsilyl)sulfat übergeht:



Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden in abs. Lösungsmitteln unter trockenem Stickstoff oder Argon und in vorher unter Stickstoff ausgeflämmt Glasgeräten durchgeführt. Peroxidischer Sauerstoff (O_p) wurde nach der von Mair und Graupner [27] beschriebenen "Methode für schwer reduzierbare Peroxide" bestimmt.

Reaktion mit *n*-Butyllithium

Eine 0.64 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan wird langsam unter Rühren mit der äquimolaren Menge BTSP versetzt. Nach 0.5 Std. werden die flüchtigen Produkte bei vermindertem Druck abdestilliert. Die Fraktionierung ergibt *n*-Butoxytrimethylsilan (Sdp. 124°; n_D^{20} 1.3920; Lit. [28]: Sdp. 124°; n_D^{20} 1.3925). Umkristallisation des farblosen Rückstands aus Benzol liefert Lithium-trimethylsilanolat (Ausb. 95% d.Th.; gef.: Li, 7.3; ber.: Li, 7.22%), dessen IR-Spektrum (Nujolverreibung) mit Literaturangaben [22] übereinstimmt.

Reaktionen mit Grignard-Verbindungen

(a) *Äthylmagnesiumjodid*. Zu 24 mMol Grignard-Verbindung in 100 ml abs. Äther werden bei 0° 4.28 g (24 mMol) BTSP in 20 ml Äther getropft. Nach 1 Std. bei 20° werden die flüchtigen Substanzen im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand, offensichtlich das von Sauer [28] beschriebene " JMgOSiMe_3 ", wird mit wenig Äther gewaschen und durch 5std. Erhitzen mit 2 N HCl am Rückfluss hydrolysiert. Man erhält 1.8 g Hexamethyldisiloxan (93% d.Th.; n_D^{20} 1.3770). In den flüchtigen Produkten der Umsetzung lässt sich Äthoxytrimethylsilan gaschromatographisch nachweisen.

(b) *Phenylmagnesiumbromid*. Zu einer Lösung von 50 mMol Grignard-Verbindung in 120 ml abs. Äther wird langsam die äquimolare Menge BTSP (8.92 g) in 20 ml Äther getropft. Der Äther beginnt dabei zu sieden. Nach 2 Std. bei Raumtemperatur lässt sich kein peroxidischer Sauerstoff mehr nachweisen. Die Hydrolyse des festen Produkts liefert 3.5 g (86% d.Th.) Hexamethyldisiloxan, die Fraktionierung der flüchtigen Produkte 2.8 g (34% d.Th.) Phenoxytrimethylsilan (Sdp. 68°/14 mm; n_D^{20} 1.4780; Lit. [29,30]: Sdp. 65–66°/14 mm; n_D^{20} 1.4782).

Reaktion mit $\text{NaAl(H)}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2$

Zu einer Lösung von 15.8 mMol des Al-Komplexes in 50 ml Benzol tropft man unter Kühlung mit einem Wasserbad (20°) eine äquimolare Menge BTSP (2.82 g) in 10 ml Benzol. Nach 0.5 Std. ist die Reaktion beendet. Es haben sich

385 ml Wasserstoff bei 21° und 764 mm Gesamtdruck (über Wasser) gebildet, das sind 15.65 mMol H₂ (99% d.Th.). Das aus der farblosen Lösung abgepumpte Benzol enthält Hexamethyldisiloxan (¹H-NMR), da das entstandene NaAl(OSiMe₃)₂ (OCH₂CH₂OMe)₂ bereits bei 20° im Vakuum instabil ist. Statt der zu erwartenden 6 g erhält man 4.2 g einer farblosen, glasigen, in apolaren Lösungsmitteln gut löslichen Substanz (gef.: C, 32.83; H, 7.32; Si, 7.23; ber. für C₁₂H₃₂AlNaO₆Si₂: C 38.71; H, 8.52; Si, 14.84%), deren ¹H-NMR-Spektrum in Benzol ein integriertes Intensitätsverhältnis der Trimethylsilyl- zu den Methoxyäthyl-Signalen von 12/14 (statt 18/14) aufweist.

Verhalten gegen Alkalimetalljodide

Beim Zutropfen von 1.57 g BTSP zu einer Lösung von 2.65 g NaJ in 100 ml abs. Pyridin zersetzt sich das Peroxid rasch und vollständig in O₂ und Hexamethyldisiloxan. Nach 10std. Erhitzen am Rückfluss von 1.25 g BTSP mit einer Suspension von 3.73 g KJ in 40 ml abs. Benzol unter Lichtausschluss weist das Benzol nur eine sehr schwache Rosafärbung auf. Die Ausgangsprodukte lassen sich quantitativ zurückgewinnen.

Reaktion mit Natriumäthylat

Eine Suspension von 1.22 g (18 mMol) Natriumäthylat in 50 ml Toluol wird zu 3.21 g (18 mMol) BTSP in 80 ml Toluol gegeben und das Gemisch 14 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Fraktionierung des Filtrats liefert 1.7 g (14.4 mMol) Äthoxytrimethylsilan (Sdp. 75–76°; n_D^{20} 1.3738; Lit. [31]: n_D^{20} 1.3742). Aus dem abfiltrierten und im Ölpumpenvakuum getrockneten NaOOSiMe₃ (2.28 g = 17.8 mMol; gef.: Na, 18.0; O_p, 25.0%; ber.: Na, 17.93; O_p, 24.96%) werden durch Einwirkung von 1.96 g (18 mMol) Me₃SiCl in 100 ml Äther (24 Std., 20°) und anschließende Fraktionierung 2.03 g (11.4 mMol) BTSP zurück- erhalten.

Reaktionen mit Dimethyl- und Diäthylsulfid

(a). Je 9.4 mMol BTSP (1.68 g) und SME₂ (0.58 g) werden in 40 ml Petroläther (Sdp. 60–80°) auf 65° erwärmt. Nach 22std. Rühren des zweiphasigen flüssigen Gemischs bei dieser Temperatur werden Hexamethyldisiloxan, 0.65 g Dimethylsulfoxid (88% d.Th.; n_D^{20} 1.4770; ¹H-NMR-Spektrum identisch mit dem einer authentischen Probe) und einige mg Dimethylsulfon (Fp. 110°) isoliert.

(b). Je 8.3 mMol BTSP (1.48 g) und OSMe₂ (0.65 g) werden in 20 ml Petroläther (Sdp. 110–130°) 50 Minuten am Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeit ist kein peroxidischer Sauerstoff mehr nachweisbar. Es werden Hexamethyldisiloxan und 0.68 g Dimethylsulfon (87% d.Th.; Fp. 110°) isoliert.

(c). Zu einer Lösung von 2.71 g (30 mMol) SEt₂ in 50 ml Petroläther (Sdp. 60–80°) werden 5.35 g (30 mMol) BTSP getropft. Das Reaktionsgemisch trübt sich sofort unter schwacher Wärmeentwicklung. Nach 10 Std. bei Raumtemperatur ist kein peroxidischer Sauerstoff mehr zugegen. Das abdestillierte Lösungsmittel enthält Hexamethyldisiloxan (¹H-NMR). Der Rückstand wird in 5 ml Wasser gelöst, die Lösung mit wenig Petroläther gewaschen und das Wasser im Vakuum entfernt. Umkristallisation des Rückstandes aus Benzol liefert 1.4 g Diäthylsulfon vom Fp. 73–74° (Ausb. 76% bezogen auf eingesetztes BTSP).

Reaktion mit Triäthylphosphit

Zu 1.79 g (10.8 mMol) frisch destilliertem $\text{P}(\text{OEt})_3$ in 20 ml Petroläther (Sdp. 60–80°) werden 1.93 g (10.8 mMol) BTSP getropft. Dabei beginnt das Lösungsmittel zu sieden. Nach Abklingen der Reaktion wird 15 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen. Sodann werden die bei 20°/1 mm flüchtigen Anteile (Lösungsmittel, Hexamethyldisiloxan) entfernt. Destillation des flüssigen Rückstands liefert reines Triäthylphosphat (Ausb. 95–98% d.Th.; Sdp. 215–216°; n_D^{20} 1.4047).

Reaktionen mit EPh_3 ($E = \text{P, As, Sb, Bi}$)

(a). 1.31 g (5.0 mMol) frisch umkristallisiertes PPh_3 und 0.89 g (5.0 mMol) BTSP werden in 50 ml Petroläther (Sdp. 60–80°) 1 Std. auf 60° erwärmt. Das im Vakuum abdestillierte Lösungsmittel enthält Hexamethyldisiloxan ($^1\text{H-NMR}$), der Rückstand ist reines Triphenylphosphinoxid (100% d.Th.; Fp. 156°).

(b). 3.58 g (11.7 mMol) AsPh_3 und 2.09 g (11.7 mMol) BTSP werden in 70 ml Petroläther (Sdp. ca. 40°) 18 Std. am Rückfluss erhitzt. Es werden 3.5 g kristallines Triphenylarsinoxid (93% d.Th.; Fp. 198–200°) sowie Hexamethyldisiloxan erhalten.

(c). 0.99 g (2.8 mMol) SbPh_3 und 0.50 g (2.8 mMol) BTSP werden bei –10° in 20 ml Petroläther (Sdp. 60–80°) umgesetzt. Nach 1.5 Std. wird das ausgeschiedene Triphenylstibinoxid abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und getrocknet (77% d.Th.; Fp. 221°).

(d). 2.20 g (5.0 mMol) BiPh_3 und 0.89 g (5.0 mMol) BTSP werden in 50 ml Petroläther (Sdp. 110–130°) 4 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeit ist das Peroxid vollständig verbraucht, es werden aber 95% des BiPh_3 unverändert zurückgewonnen.

Reaktionen von Triphenylstibin mit Dialkylperoxiden

(a). 3.53 g (10 mMol) SbPh_3 und 1.46 g (10 mMol) Di-*t*-butylperoxid werden in 50 ml Toluol 4.5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Vertreiben des Lösungsmittels wird SbPh_3 quantitativ zurückgewonnen.

(b). 3.53 g (10 mMol) SbPh_3 und 1.46 g (10 mMol) Di-*n*-butylperoxid werden in 50 ml Toluol 24 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeit ist kein peroxidischer Sauerstoff mehr vorhanden. Es werden 2 g SbPh_3 und 0.6 g Sb_2O_3 isoliert.

Reaktionen mit Alkalimetallen

4.46 g (25 mMol) BTSP werden mit einer Suspension von 50 mMol des jeweiligen Alkalimetalls in 150 ml Toluol bei 20° vereinigt. Nach 1 Std. wird zur Vervollständigung der Reaktion kurzzeitig auf 80° erwärmt. Nach Entfernung des Toluols im Vakuum erhält man die Trimethylsilanolate, deren IR-Spektren (Nujolverreibungen) mit den Literaturangaben [22] übereinstimmen: LiOSiMe_3 (Ausb. 96% d.Th.; gef.: Li, 7.5; ber.: Li, 7.22%); NaOSiMe_3 (Ausb. 99% d.Th.; gef.: Na, 20.5; ber.: Na, 20.49%); KOSiMe_3 (Ausb. 98% d.Th.; gef.: K, 30.9; ber.: K, 30.48%).

Reaktion mit Nickeltetracarbonyl

Eine Lösung von 1.78 g (10 mMol) BTSP in 20 ml Petroläther (Sdp. 60–80°) wird im Verlauf von 10 Min. zu 1.71 g (10 mMol) Ni(CO)₄ in 20 ml Petroläther getropft. Nach einigen Minuten trübt sich die Lösung, gleichzeitig wird CO entwickelt. Gegen Ende der Reaktion färbt sich das Gemisch blau. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird 0.5 Std. auf 40° erwärmt. Das unter Feuchtigkeitsausschluss abfiltrierte Ni(OSiMe₃)₂ wird beim Trocknen im Vakuum hellgrün (Ausb. 96–98% d.Th.; gef.: Ni, 24.8; Si, 22.9; C, 30.9; H, 7.2; ber.: Ni, 24.76; Si, 23.69; C, 30.39; H, 7.65%). Im Filtrat sind weder peroxidischer Sauerstoff noch Me₃Si-Gruppen (¹H-NMR) nachweisbar. Der thermogravimetrisch im N₂-Strom mit einer Heizrate von 1°/min verfolgte Abbau des Ni(OSiMe₃)₂ beginnt bei etwa 50° und ist bei 480° beendet. Nach dem Gewichtsverlust (gef.: 68.7; ber.: 68.5%) handelt es sich bei dem schwarzen Endprodukt um NiO. Beim Erwärmen einer Suspension von Ni(OSiMe₃)₂ in Petroläther auf 60–70° tritt nach wenigen Minuten Schwarzfärbung des Festkörpers ein.

Reaktion mit Schwefeldioxid

Auf 6.3 g (35.4 mMol) BTSP werden bei –20° im Verlauf von 1.5 Std. 30 ml trockenes SO₂ kondensiert. Im SO₂-Strom wird langsam auf 20° erwärmt und das restliche SO₂ im N₂-Strom entfernt. Destillation des festen Reaktionsprodukts (Fp. ca. 40°) liefert 8.4 g Bis(trimethylsilyl)sulfat (98% d.Th.; Sdp. 90°/4 mm; Lit. [32]: Sdp. 87–90°/4 mm; Basenäquivalent nach Hydrolyse: gef. 8.38, ber. 8.25 ml 0.1 N NaOH/0.1 g).

Einwirkung von Schwefeldioxid auf Dialkylperoxide

(a). Auf 10 g Di-*t*-butylperoxid werden bei –20° im Verlauf von 2 Std. 30 ml SO₂ kondensiert. Abgesehen von einer langsamen bräunlichen Verfärbung (Spuren von *t*-Butylhydroperoxid?) tritt keine Reaktion ein. Destillation des flüssigen Rückstands liefert 9.5 g Di-*t*-butylperoxid (Sdp. 47°/70 mm; n_D^{20} 1.3889).

(b). Bei analoger Einwirkung von flüssigem SO₂ auf Di-*n*-butylperoxid (6 g) wird keine Verfärbung beobachtet. Das Peroxid wird quantitativ zurückgewonnen (Sdp. 61°/20 mm; $n_D^{20,8}$ 1.4058).

References

- 1 D. Brandes und A. Blaschette, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) C6.
- 2 W. Hahn und L. Metzinger, *Z. Makromol. Chem.*, 21 (1956) 113.
- 3 B. Bressel und A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 377 (1970) 182.
- 4 H. Bürger, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 519; *Fortschr. Chem. Forsch.*, 9 (1973) 1.
- 5 E.A.V. Ebsworth, in A.G. McDiarmid (Hrsg.), *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, Vol. 1/I, Marcel Dekker, New York, 1968, S. 1–104.
- 6 A. Simón und H. Arnold, *J. Prakt. Chem.*, 8 (1959) 241.
- 7 A. Blaschette und B. Bressel, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 4 (1968) 175.
- 8 A.N. Egorochkin, N.S. Vyazankin, S.Ya. Khorshev, S.E. Skobeleva, V.A. Tjablokov und A.P. Tarabarina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 194 (1970) 1326.
- 9 Yu.N. Arishnikov und G.I. Vesnovskaja, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 498.
- 10 G.A. Baramki, H.S. Chang und J.T. Edward, *Can. J. Chem.*, 40 (1962) 441.
- 11 T.W. Campbell, W. Burney und T.Z. Jacobs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 2735.
- 12 I.A. Alekseeva, O.V. Koryakova und N.V. Romanova, *Zh. Obshch. Khim.*, 42 (1972) 1860.
- 13 L. Horner und E. Jürgens, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 266.
- 14 A.G. Davies, D. Griller und B.P. Roberts, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 800.
- 15 A.G. Davies, B.P. Roberts und J.C. Sciano, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) C27.

- 16 L. Horner und W. Jurgeleit, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 591 (1955) 138.
- 17 L. Horner und H. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 68 (1956) 473.
- 18 A.G. Davies und B.P. Roberts, *J. Chem. Soc. B*, (1971) 1823.
- 19 F. Challenger und V.K. Wilson, *J. Chem. Soc.*, (1927) 209.
- 20 N.A. Milas und D. Surgenor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 205.
- 21 H. Schott und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 896.
- 22 H. Schmidbaur, J.A. Perez-Garcia und H.S. Arnold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 328 (1964) 105.
- 23 H.F. Klein und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 885; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 9 (1970) 903.
- 24 H.F. Klein, private Mitteilung (1.3.1972).
- 25 E. Castellano und H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. [NF]*, 43 (1964) 66.
- 26 L.A. Singer, in D. Swern (Hrsg.), *Organic Peroxides*, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York, 1970, S. 265-312.
- 27 R.D. Mair und A.J. Graupner, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 194.
- 28 R.O. Sauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1707.
- 29 G.V. Golodnikov, B.N. Dolgov und V.F. Sedova, *Zh. Obshch. Khim.*, 30 (1960) 3352.
- 30 S.H. Langer, S. Connell und I. Wender, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 50.
- 31 A.P. Kreshkov, Yu.Ya. Mikhailenko und G.F. Yakimovich, *Zh. Fiz. Khim.*, 28 (1954) 537.
- 32 W.L. Patnode und F.C. Schmidt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67 (1945) 2272.