

Preliminary communication

ÜBER PEROXOVERBINDUNGEN

XV*. NICHTRADIKALISCHE REAKTIONEN DES TRIMETHYLSILYL-
t-BUTYLPEROXIDS

DIETMAR BRANDES und ARMAND BLASCHETTE*

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

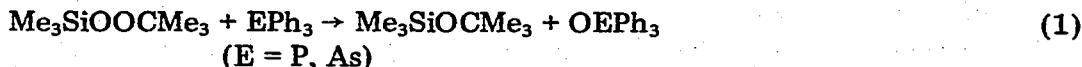
(Eingegangen den 19. August 1975)

Summary

Non-radical reactions of trimethylsilyl-t-butyl peroxide with PPh_3 , AsPh_3 , $\text{P}(\text{OEt})_3$, BuLi , Grignard reagents, HCl , $\text{MeC}(\text{O})\text{Cl}$, $\text{MeC}(\text{O})\text{F}$, BF_3 , and CsF are described.

In früheren Mitteilungen [2-4] haben wir gezeigt, dass Bis(trimethylsilyl)peroxid zu einer Vielzahl von nichtradikalischen Reaktionen befähigt ist, die mit dem kohlenstoffanalogen Di-t-butylperoxid nicht oder nur in beschränkten Ausmass ablaufen. Im folgenden berichten wir über Reaktionen des gemischtsubstituierten Trimethylsilyl-t-butylperoxids (TSTBP), die bei Temperaturen unterhalb 100°C und in aprotischem Medium bzw. in Methanol stattfinden. Es handelt sich somit um charakteristische Reaktionen des intakten TSTBP-Moleküls, an denen weder die erst bei höheren Temperaturen zu erwartende thermische Homolyse der O—O-Bindung [5, 6] noch eine Protonierung oder Protolyse [7] des Peroxids als Primärschritt beteiligt ist. Die Untersuchungen wurden mit dem Ziel begonnen, Informationen über die graduelle Abstufung des reaktiven Verhaltens in der Verbindungsreihe $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3/\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3/\text{Me}_3\text{COOCMe}_3$ zu erlangen.

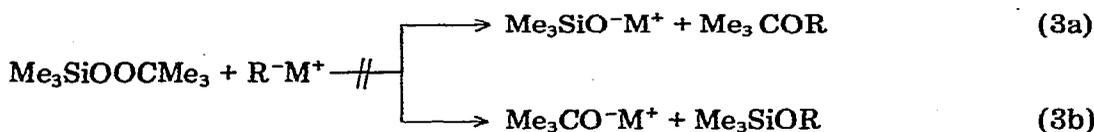
Ähnlich wie Bis(trimethylsilyl)peroxid [4] und im Gegensatz zu Dialkylperoxiden wird das aus Me_3SiCl und HOOCMe_3 in Gegenwart von Ammoniak oder Pyridin in Diäthyläther oder Petroläther glatt darstellbare TSTBP [7, 8] relativ leicht durch Triphenylphosphin, Triphenylarsin oder Triäthylphosphit unter nucleophilem Angriff an der Peroxogruppe zu t-Butoxytrimethylsilan reduziert:



* XIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

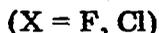
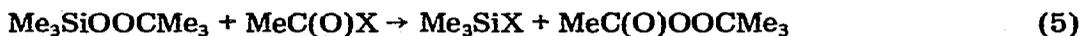
Mit PPh_3 erfolgt quantitative Reduktion sowohl in apolaren (Petroläther, Mesitylen) als auch in polaren Lösungsmitteln (Methanol). Bei einem Molverhältnis von 1/1 in Mesitylen wird mit PPh_3 nach 2 h bei 40°C ein Umsatz von 100%, mit AsPh_3 nach 6 h bei 60°C bzw. 24 h bei 20°C ein solcher von 25% erreicht. Die Reduktion mit $\text{P}(\text{OEt})_3$ verläuft in Petroläther bei 20°C in 35 h zu ca. 60%. Ohne Lösungsmittel setzt sich TSTBP mit $\text{P}(\text{OEt})_3$ stürmisch zu den gleichen Produkten um. Im übrigen scheint die leichte Reduzierbarkeit durch Triphenylphosphin eine allgemeine Eigenschaft der Organosiliciumperoxide zu sein. So werden etwa auch $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_2\text{Ph}$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OOCMe}_3)_2$ sowie $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiOOCMe}_3$ [9] in apolarem Medium bei 40°C in 2 h glatt in $\text{Me}_3\text{SiOCMe}_2\text{Ph}$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OCMe}_3)_2$ bzw. $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiOCMe}_3$ überführt.

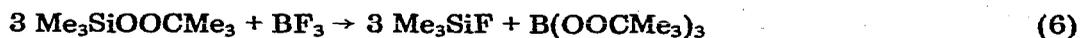
Während das symmetrische $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$ von Grignard-Verbindungen und Butyllithium sauber zu Trimethylsilanolat und Alkoxytrimethylsilan abgebaut wird [3, 4], konnten wir in den Reaktionssystemen von TSTBP mit EtMgJ oder PrMgBr in Et_2O bzw. mit BuLi in Hexan/Toluol keine eindeutige Reduktion nach Gl. 3a und/oder 3b feststellen. Der Reaktionsverlauf ist



vielmehr unvollständig und kompliziert. Wie bei vielen Dialkylperoxiden [10, 11] ist zur vollständigen Reduktion des Peroxids ein grösserer Überschuss der Organometallverbindungen erforderlich. Die Ursache hierfür ist offenbar weniger in Nebenreaktionen (z.B. Olefinbildung) zu sehen als vielmehr in einer Reaktionshemmung durch Assoziation des metallorganischen Reduktionsmittels mit primär nach Gl. 3b entstandenem Me_3COM , wie sie kürzlich im System $\text{BuLi}/\text{Me}_3\text{COLi}/\text{Me}_3\text{COOCMe}_2$ eindeutig nachgewiesen wurde [12]. Hierauf deutet auch das schnelle Abklingen der zu Beginn sehr heftigen Umsetzungen selbst bei Zugabe von weiterem Reduktionsmittel hin. Auch mehrstündiges Erhitzen am Rückfluss bei Temperaturen unterhalb des radikalischen Zerfalls von TSTBP führt bei stöchiometrischen Mengenverhältnissen nicht zu vollständigem Umsatz.

Besonders charakteristisch für das TSTBP ist seine Fähigkeit, mit gewissen Halogeniden unter Heterolyse der Si—O-Bindung und Übertragung der intakten Me_3COO -Gruppe zu reagieren, während sich das symmetrische $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$ gegenüber den gleichen Substraten als deutlich reaktionsträger erweist. Nach diesem Reaktionsprinzip erfolgt quantitative Umsetzung des TSTBP mit Chlorwasserstoff (in CH_2Cl_2 , 30 min bei 0°C), Acetylchlorid (in CH_2Cl_2 , 20 h bei 20°C), Acetylfluorid (ohne Lösungsmittel, Zusatz einer katalytischen Menge $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 12 h bei 0°C), Bortrifluorid (in Et_2O , 48 h bei 20°C) und Cäsiumfluorid (in MeOH , 12 h bei 20°C):





Die Umsetzungen nach Gl. 5 und 6 eignen sich als bequeme und saubere Alternativverfahren zur Darstellung von *t*-Butylperoxoacetat [13] und Tri-*t*-butylperoxoboran [14]. Hingegen erwies sich das TSTBP unter vergleichbaren Bedingungen als nicht reaktiv gegenüber OPCl_3 , $\text{OP}(\text{OEt})_2\text{Cl}$, $\text{PhC}(\text{O})\text{Cl}$, MeSO_2Cl und PhSO_2F .

References

- 1 D. Brandes und A. Blaschette, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
- 2 B. Bressel und A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 377 (1970) 182.
- 3 D. Brandes und A. Blaschette, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) C6.
- 4 D. Brandes und A. Blaschette, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 217.
- 5 R.R. Hiatt, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 985.
- 6 V.A. Yablokov, N.V. Yablokova, A.P. Tarabarina und M.N. Shemuranova, *Zh. Obshch. Khim.*, 41 (1971) 1565.
- 7 E. Bunce und A.G. Davies, *J. Chem. Soc.*, (1958) 1550.
- 8 W. Hahn und L. Metzinger, *Z. Makromol. Chem.*, 21 (1956) 113.
- 9 D. Brandes und A. Blaschette, *Z. Naturforsch. B.*, 29 (1974) 797.
- 10 T.W. Campbell, W. Burney und T.Z. Jacobs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1950) 2735.
- 11 S.O. Lawesson und N.C. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4230.
- 12 Yu.N. Baryshnikov und G.I. Vesnovskaya, *Zh. Obshch. Khim.*, 44 (1974) 2315.
- 13 P.D. Bartlett und R.R. Hiatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1398.
- 14 A.G. Davies und R.B. Moodie, *J. Chem. Soc.*, (1958) 2372.