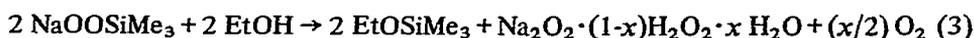


(65°, 1 h, Petroläther), Triäthylphosphit zu Triäthylphosphat (20°, 15 h, Petroläther), Diäthylsulfid je nach Bedingungen zu Diäthylsulfoxyd (Sulfid im Überschuss, 80° Äthanol oder zu Diäthylsulfon (BTSP) im überschuss, 20°, 6 h, Äthanol oder Petroläther), Thiophenol zu Benzolsulfonsäure (BTSP im Überschuss, 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.



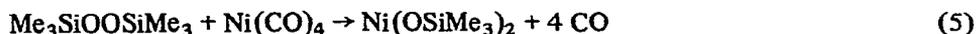
Dieses ist eine feste, farblose, bei Raumtemperatur stabile Verbindung, die mit Me_3SiCl (20°, 24 h, ätherische Suspension) wieder in BTSP überführt werden kann. Bei der Einwirkung äthanolischer Natriumäthylat-Lösung auf BTSP erleidet das zunächst gebildete Natrium(trimethylsilyl)peroxyd weiteren Abbau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



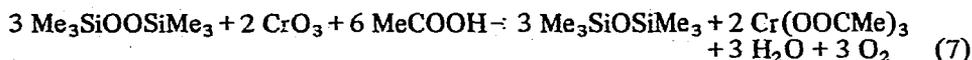
Die Umsetzung mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (20–40°, 30 min, Petroläther) lieferte erstmalig analysenreines Nickel(II)-trimethylsilanolat (vgl. Ref. 3) als hellgrünen, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen und nicht sublimierbaren Festkörper, der bereits



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.