

Siliciumhaltige Carben-Komplexe, VII¹⁾Disulfid-katalysierte Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{XR})\text{SiPh}_3$
(X = O, S) mit Thiolen

Johanna Kron, Hannelore Hörnig und Ulrich Schubert*

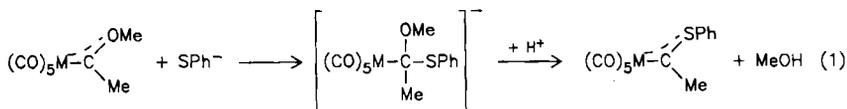
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 17. April 1986

Silicon-Containing Carbene Complexes, VII¹⁾Disulfide-catalyzed Reaction of $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{XR})\text{SiPh}_3$ (X = O, S) with Thiols

$(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ (**1**) reacts with RSH (R = Et, Me) only in the presence of disulfide, R_2S_2 , to yield $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{SR})\text{SiPh}_3$ (**2**). Supplementary experiments indicate a cyclic transition state (**A**) which is formed from carbene complex, thiol, and disulfide. Exchange of the alkylthio group of **2** proceeds by an analogous mechanism.

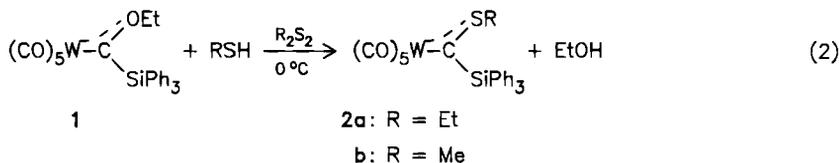
Thiolyse und Aminolyse von alkoxy-substituierten („Fischer“-)Carben-Komplexen gehören zu den wichtigsten Möglichkeiten der Modifizierung von metallgebundenen Carben-Liganden²⁾. Die Umsetzung von Carben-Komplexen des Typs $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OR})\text{R}'$ (M = Cr, Mo, W; R = Alkyl; R' = Aryl, Alkyl) mit Thiolen wird präparativ in zwei verschiedenen Varianten durchgeführt: man verwendet entweder das reine Thiol, das gleichzeitig als Lösungsmittel dient³⁾ oder man setzt mit dem entsprechenden Thiolat um⁴⁾. Untersuchungen von Lam et al. zufolge entsteht mit Thiolat zunächst ein anionischer Metallkomplex, der nach Protonierung und Abspaltung von Alkohol den Thiocarben-Komplex liefert (Gl. 1).



Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Reaktivität silyl-substituierter Carben-Komplexe hat sich $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{SEt})\text{SiPh}_3$ (**2a**) als wichtige Ausgangsverbindung für das stabile und für synthetische Anwendungen sehr interessante Keten $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{Et})\text{CCO}$ erwiesen⁵⁾. Löst man zur Darstellung von **2a** den Alkoxy-carben-Komplex $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ (**1**) in Thioethanol, das zur Erzeugung von NaSEt vorher mit etwas Natrium versetzt wurde, so läßt sich zwar IR-spektroskopisch die Bildung von **2a** nachweisen, doch zersetzt sich **2a** unter diesen Bedingungen sehr rasch, was seine Isolierung erschwert.

In sehr reinem NaSEt -freiem Thioethanol erfolgt keinerlei Reaktion von **1**, während ältere, d.h. schon länger dem Zutritt von Luft ausgesetzte Proben von Thioethanol sehr hohe Ausbeuten an **2a** lieferten. Als katalytisch wirksame Spezies konnten wir Diethyldisulfid identifizieren (Gl. 2).

Die Geschwindigkeit der Reaktion nach Gl. (2) hängt von der Disulfid-Konzentration ab: sind nur Spuren von Et_2S_2 vorhanden, dauert die vollständige Umsetzung einige Stunden,



während sie durch Zugabe einiger Tropfen Et_2S_2 auf wenige Minuten verkürzt werden kann. Dadurch läßt sich auch die als unerwünschte Nebenreaktion auftretende langsame Verdrängung des Carben-Liganden aus **1** und/oder **2a** durch Thioethanol unter Bildung von $(\text{CO})_5\text{WSH}(\text{Et})^5$ fast vollständig verhindern.

Nach diesen Erfahrungen ist es unter Umständen günstiger, nicht das Thiol, sondern das Disulfid als Lösungsmittel für derartige Umsetzungen zu verwenden. So wurde der methylthio-substituierte Carben-Komplex **2b** dargestellt, indem Thiomethanol in eine Lösung von **1** in Dimethyldisulfid bei -10°C kondensiert wurde (Gl. 2). Dadurch wird die zu $(\text{CO})_5\text{WSHR}$ führende Nebenreaktion zusätzlich erschwert und außerdem das Arbeiten in flüssigem Thiomethanol (Sdp. 6°C) vermieden.

Um Aufschlüsse über die Rolle des Disulfids bei der Umsetzung nach Gl. (2) zu erhalten, haben wir einige ergänzende Versuche unternommen:

(1) Carben-Komplex **1** und Disulfide reagieren in Abwesenheit von Thiolen nicht miteinander. Wird Thiol im Unterschuß zugegeben, setzt sich **1** nur unvollständig zu **2a** bzw. **2b** um. Das Thiol läßt sich nicht durch andere Protonendonoren ersetzen: Zugabe verschieden acider Verbindungen zu einer Lösung von **1** in Dimethyldisulfid führt in keinem Fall zur Bildung von **2b**. Fluoren und verschiedene H-Silane beeinflussen das Reaktionsgemisch überhaupt nicht; Chlorwasserstoff bewirkt lediglich Zersetzung von **1**.

(2) Verwendet man statt des Disulfids das entsprechende Monosulfid, R_2S , so erfolgt keinerlei Reaktion. Damit wird ausgeschlossen, daß Umsetzung nach Gl. (2) basenkatalysiert nach dem in Gl. (1) angegebenen Mechanismus abläuft und R_2S_2 dabei lediglich als Base wirkt (R_2S_2 und R_2S sollten ähnliche Basizitäten besitzen).

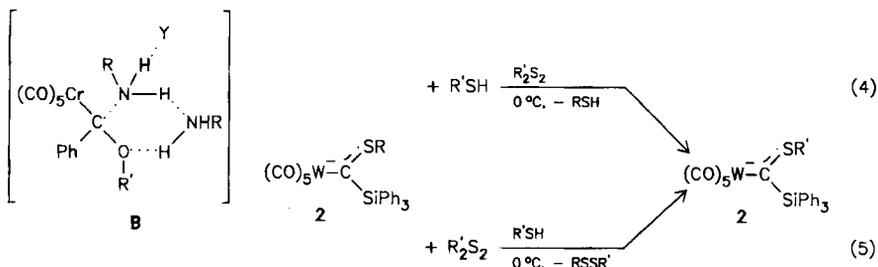
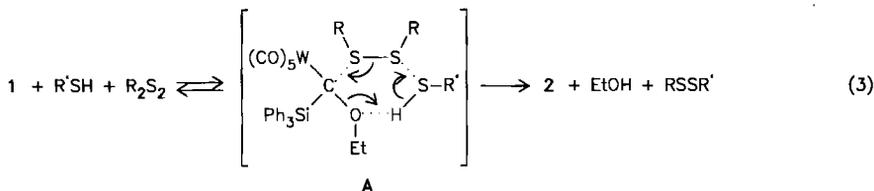
(3) Wird **1** bei 0°C mit einem Gemisch gleicher Mengen an Thioethanol und Dimethyldisulfid umgesetzt, läßt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch die Bildung sowohl von **2a** als auch von **2b** nachweisen. Da unter den angewandten Reaktionsbedingungen Dimethyldisulfid und Thioethanol nicht im Gleichgewicht mit Thiomethanol und Ethylmethylidisulfid stehen, muß die Methylthio-Gruppe in **2b** aus Dimethyldisulfid stammen. Allerdings lassen sich **2a** und **2b** unter den gegebenen Bedingungen ineinander überführen (s. unten).

Aufgrund dieser Befunde läßt sich der in Gl. (3) wiedergegebene Mechanismus für die Umsetzung nach Gl. (2) postulieren. Danach bildet sich durch Angriff des Disulfids an den elektrophilen Carbenkohlenstoff und durch Wechselwirkung der Thiol-Gruppe mit dem Sauerstoffatom der Ethoxygruppe der cyclische Übergangszustand **A**, welcher unter Bildung des Thiocarben-Komplexes **2**, Abspaltung von Ethanol und Regenerierung eines Disulfids zerfällt. Letzteres kann wieder in die Reaktion eingreifen.

Aminolyse von Alkoxy-carben-Komplexen verläuft nach einem sehr ähnlichen Mechanismus, wie kinetische Untersuchungen gezeigt haben⁶. Für derartige Reaktionen wurde der Übergangszustand **B** postuliert ($\text{Y} = \text{RNH}_2$ oder basisches Lösungsmittel).

Umsetzung der Thiocarben-Komplexe **2** mit Thiolen verläuft analog Gl. (3). So reagiert z. B. **2b** mit Thioethanol erst nach Zugabe von wenig Diethyldisulfid unter Austausch der SR-Gruppe zu **2a** (Gl. 4).

Mit Disulfiden allein reagieren die Thiocarben-Komplexe **2** ebensowenig wie der Alkoxy-carben-Komplex **1**. Versetzt man aber z. B. die Lösung von **2a** in Dimethyldisulfid mit



einem Tropfen Thiomethanol, erfolgt sofortige und vollständige Umsetzung zu **2b**. Während bei der analogen Reaktion des Alkoxy-carben-Komplexes **1** eine äquimolare Menge Thiol zur vollständigen Umsetzung notwendig ist, genügt beim SR-Gruppen-Austausch eine katalytische Menge an Thiol. Diese Beobachtung ist plausibel, wenn man einen zu Gl. (3) analogen Mechanismus annimmt. Danach entsteht bei der Umsetzung von Thiocarben-Komplexen an Stelle des Alkohols ein neues Thiol, das seinerseits wieder reagieren kann. Alkylthio-Gruppen-Austausch kann also entweder nach Gl. (4), im Unterschied zur Umsetzung von Alkoxy-carben-Komplexen aber auch nach Gl. (5) ablaufen.

Wir sind der Meinung, daß der in dieser Arbeit beschriebene Mechanismus der Umsetzung von Thiolen mit Alkoxy-carben-Komplexen allgemeine Gültigkeit hat, also eine mechanistische Alternative zu Gl. (1) darstellt. Da Thiole durch Luft zumindest spurenweise zu Disulfiden oxidiert werden und bereits Spuren von Disulfid die Umsetzung von Alkoxy-carben-Komplexen mit Thiolen katalysieren, ist es verständlich, warum der entscheidende Einfluß von Disulfiden für den Erfolg derartiger Thiolyse-Reaktionen bisher übersehen wurde. Möglicherweise ist auch die bei der Selenolyse von $(CO)_5CrC(OMe)Ph$ beschriebene „Schliff-fett-Katalyse“⁷⁾ auf die Bildung katalytischer Mengen Me_2Se_2 aus $McSeH$ zurückzuführen. Da „Fischer“-Carben-Komplexe, $(CO)_5MC(OR)R'$, bezüglich ihrer Reaktivität gelegentlich mit Carbonsäureestern, $OC(OR)R'$, verglichen werden²⁾, ist denkbar, daß auch die Thiolyse von Carbonsäurederivaten nach einem analogen Mechanismus abläuft.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Stickstoff und mit getrockneten und von Sauerstoff befreiten Lösungsmitteln durchgeführt. — Schmelzpunkte: nicht korrigiert. — ¹H-NMR-Spektren: Gerät Varian T 60. — IR: Perkin Elmer Infrared Spectrometer 283 (CaF₂-Küvetten).

Pentacarbonyl[(ethylthio)(triphenylsilyl)carben]wolfram (2a): 0.50 g (0.78 mmol) **1**⁸⁾ werden bei 0°C in 3 ml frisch destilliertem Thioethanol gelöst. Unter Rühren wird mit 2–3 Tropfen Et₂S₂ versetzt. Die anfänglich rotbraune Reaktionslösung färbt sich nach kurzer

Zeit dunkelbraun. Nach 5–10 min ist die Reaktion beendet (IR-Kontrolle!). Dann werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der ölige, dunkelbraune Rückstand wird bei 0°C in ca. 70 ml Petrolether (30–50°C) aufgenommen und bei –30°C an Kieselgel (0.063–0.200 mm, Fa. Woelm; Säule 6 × 2.5 cm) chromatographiert. Zunächst wird mit Petrolether das gegebenenfalls in Spuren entstandene grüne (CO)₅WSH₂Et eluiert, dann mit Petrolether/Ether (1:1) **2a** als dunkelbraune Zone. Nach Abziehen der Lösungsmittel im Hochvakuum bei –20°C und Umkristallisieren aus Pentan bei –78°C erhält man **2a** als braunes Kristallpulver, Ausb. 0.50 g (98%), Schmp. 84°C (Zers.). – IR (Pentan): ν(CO) 2062 (m), 1989 (w), 1953 (s), 1947 (vs), 1940 (sh) cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, int. TMS, –40°C): δ = 7.64 (m, 15H, C₆H₅), 3.88 (q, 2H, CH₂), 1.68 (t, 3H, CH₃).

C₂₆H₂₀O₅SSiW (655.4) Ber. C 47.57 H 3.07 Gef. C 47.69 H 3.13

Zur Isolierung von (CO)₅WSH₂Et werden die bei der Chromatographie erhaltenen grünen Zonen aus mehreren Reaktionsansätzen vereinigt, auf 2–3 ml eingengt und auf –78°C abgekühlt. Grüne Kristalle, Schmp. 95°C. – IR (Pentan): ν(CO) 2030 (m), 1983 (m), 1968 (vs), 1962 (s), 1952 (sh) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, rel. int. TMS): δ = 3.30 (q, 2H, CH₂), 1.60 (t, 3H, CH₃), 1.20 (s, 1H, SH).

C₇H₆O₅SW (386.0) Ber. C 21.78 H 1.57 Gef. C 21.47 H 1.42

Pentacarbonyl(methylthio)(triphenylsilyl)carbenwolfram (2b)

a) In einem Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr werden 0.50 g (0.78 mmol) **1**⁹⁾ in 3 ml Dimethyldisulfid gelöst. Dann werden bei –10°C 0.25 ml (5.0 mmol) Thiomethanol einkondensiert, wobei die Farbe der Reaktionslösung von rotbraun nach dunkelbraun umschlägt. Nach 5–10 min Rühren bei 0°C ist die Reaktion beendet (IR-Kontrolle!). Aufarbeitung und Isolierung von **2b** wie bei **2a**. Ausb. 0.48 g (96%), Schmp. 82°C (Zers.). – IR (Pentan): ν(CO) 2061 (m), 1989 (w), 1954 (s), 1948 (vs), 1943 (sh) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, rel. int. TMS): δ = 7.62 (m, 15H, C₆H₅), 3.38 (s, 3H, CH₃).

C₂₅H₁₈O₅SSiW (642.4) Ber. C 46.74 H 2.82 Gef. C 46.50 H 3.01

b) 0.20 g (0.30 mmol) **2a** werden bei 0°C in 2 ml Dimethyldisulfid gelöst. Es wird mit einem Tropfen Thioethanol versetzt. Nach 10 min bei 0°C wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstandes zeigt vollständige Umsetzung zu **2b** an. Ein Vergleichsansatz, zu dem, unter sonst gleichen Bedingungen, kein EtSH gegeben wurde, zeigt keinerlei Umsetzung.

CAS-Registry-Nummern

1: 65573-55-9 / **2a**: 98014-95-0 / **2b**: 102539-07-1 / Et₂S₂: 110-81-6 / Me₂S₂: 624-92-0 / EtSH: 75-08-1 / MeSH: 74-93-1

¹⁾ VI. Mitteil.: U. Schubert, W. Hepp und J. Müller, *Organometallics* **5**, 173 (1986).

²⁾ K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hoffmann, F. R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiß, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.

³⁾ E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter und J. Müller, *Chem. Ber.* **105**, 150 (1972).

⁴⁾ C. T. Lam, C. V. Senoff und J. E. H. Ward, *J. Organomet. Chem.* **70**, 273 (1974).

⁵⁾ H. Hörnig, E. Walther und U. Schubert, *Organometallics* **4**, 1905 (1985); Diplomarbeit J. Kron, Universität Würzburg 1986.

⁶⁾ H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckel und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **28**, 367 (1971).

⁷⁾ E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und J. Müller, *Chem. Ber.* **106**, 3910 (1973).

⁸⁾ E. O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F. R. Kreißl und G. Huttner, *Chem. Ber.* **110**, 3467 (1977).

[79/86]