

SET-Mechanismus bei Substitutionsreaktionen an Diorganyldichalkogeniden

Benno Bildstein, Karlheinz Giselbrecht und Fritz Sladky*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck,
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck

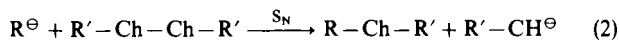
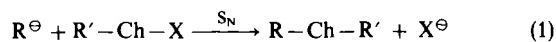
Eingegangen am 17. Juli 1989

Key Words: SET mechanism / Selenide, tris(trimethylsilyl)methyl-substituted / Telluride, tris(trimethylsilyl)methyl-substituted / Selenol, tris(trimethylsilyl)methyl-

SET Mechanism in Substitution Reactions with Diorganyl Dichalkogenides

Reaction of the sterically demanding tris(trimethylsilyl)methyl carbanion (Tsi^\ominus) with bis[tris(trimethylsilyl)methyl] diselenide (Tsi_2Se_2) or ditelluride (Tsi_2Te_2) in THF does not lead to the expected substitution products Tsi_2Se or Tsi_2Te . Instead, 2-tetrahydrofuranlyl tris(trimethylsilyl)methyl selenide (**4a**) or telluride (**4b**), tris(trimethylsilyl)methane (**5**), and tris(trimethylsilyl)methylselenol (**6a**) are formed. This is interpreted in terms of a single electron transfer (SET) from Tsi^\ominus to the respective diorganyl dichalkogenide, giving rise to intermediate chalcogenyl radicals TsiSe^\ominus and TsiTe^\ominus , which are trapped by the solvent THF. Methyl- or phenyllithium react with Tsi_2Se_2 or Tsi_2Te_2 to afford the expected substitution products $\text{Me}-\text{Ch}-\text{Tsi}$ (**1a**, **1b**) or $\text{Ph}-\text{Ch}-\text{Tsi}$ (**2a**, **2b**) (a: $\text{Ch} = \text{Se}$, b: $\text{Ch} = \text{Te}$), but products derived from chalcogenyl radicals are detectable in minor yields.

Eine generelle Methode zur Darstellung von Diorganylseleniden bzw. -telluriden ist die Reaktion eines Carbanions mit einem elektrophilen Organylchalkogen-Reagenz $\text{R}-\text{Ch}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) (Gl. 1, 2).



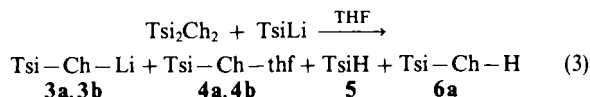
$\text{R}, \text{R}' = \text{Organyl}; \text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}; \text{X} = \text{Halogen}, \text{Pseudohalogen}$

Tab. 1. Reaktion von Carbanionen R^\ominus mit Diorganyldichalkogeniden $\text{R}'_2\text{Ch}_2$ ^{a)}

Edukte $\text{R}^\ominus, \text{R}'_2\text{Ch}_2$	Produktverteilung (%) ^{b)}		Produkte ^{c)}
	SET-Prod.	S_N -Prod.	
$\text{Me}^\ominus, \text{Ph}_2\text{Ch}_2$	0	100	$\text{Me}-\text{Ch}-\text{Ph}$, $\text{Ph}-\text{Ch}^\ominus$
$\text{Ph}^\ominus, \text{Ph}_2\text{Ch}_2$	0	100	$\text{Ph}-\text{Ch}-\text{Ph}$, $\text{Ph}-\text{Ch}^\ominus$
$\text{Tsi}^\ominus, \text{Ph}_2\text{Ch}_2$	0	100	$\text{Tsi}-\text{Ch}-\text{Ph}$, $\text{Ph}-\text{Ch}^\ominus$
$\text{Me}^\ominus, \text{Tsi}_2\text{Ch}_2$	5	95	1a , 1b , 3a , 3b
$\text{Ph}^\ominus, \text{Tsi}_2\text{Ch}_2$	5	95	2a , 2b , 3a , 3b
$\text{Tsi}^\ominus, \text{Tsi}_2\text{Ch}_2$	100	0	3a , 3b , 4a , 4b , 5 , 6a

^{a)} $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Tsi}; \text{R}' = \text{Ph}, \text{Tsi}$; a: $\text{Ch} = \text{Se}$, b: $\text{Ch} = \text{Te}$; $\text{Tsi} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$, thf = 2-Tetrahydrofuranlyl. — ^{b)} NMR-spektroskopisch durch Integration. — ^{c)} Isolierte Produkte.

Demgemäß reagieren MeLi, PhLi oder Tris(trimethylsilyl)methylithium (TsiLi)³⁾ mit Diphenyldichalkogeniden zu den entsprechenden Monochalkogeniden⁴⁾ (Tab. 1). Mit Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]diselenid (Tsi_2Se_2)⁵⁾, bzw. -ditellurid (Tsi_2Te_2)⁶⁾ und TsiLi werden die Substitutionsprodukte im Sinne von Gl. (2), $\text{Tsi}-\text{Se}-\text{Tsi}$ bzw. $\text{Tsi}-\text{Te}-\text{Tsi}$, nicht erhalten, statt dessen ergibt sich folgende Produktverteilung (Gl. 3, Tab. 2).



$\text{Tsi} = \text{Tris(trimethylsilyl)methyl}$, THF = Tetrahydrofuran, thf = 2-Tetrahydrofuranlyl, a: $\text{Ch} = \text{Se}$, b: $\text{Ch} = \text{Te}$.

Tab. 2. NMR-Daten von **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **4a**, **4b**, **6a**^{a)}

	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	⁷⁷ Se-NMR/ ¹²⁵ Te-NMR
1a	0.21 (s, 27H, Tsi)	2.1 (Tsi) ^{b)}	+ 133 ^{o)}
	2.09 (s, 3H, Me)	6.9 (Me)	
1b	0.28 (s, 27H, Tsi)	4.8 (Tsi) ^{b)}	+ 205 ^{o)}
	2.05 (s, 3H, Me)	8.7 (Me)	
2a	0.23 (s, 27H, Tsi)	3.8 (Tsi) ^{b)}	+ 330
	7.28 (m, 3H, Ph)	(C-1, Ph) ^{b)}	
	7.86 (m, 2H, Ph)	128.7 (C-3, Ph)	
		129.1 (C-4, Ph)	
		138.9 (C-2, Ph)	
2b	0.25 (s, 27H, Tsi)	5.1 (Tsi) ^{b)}	+ 520
	7.27 (m, 3H, Ph)	111.2 (C-1, Ph)	
	8.14 (m, 2H, Ph)	128.0 (C-3, Ph)	
		129.1 (C-4, Ph)	
		143.2 (C-2, Ph)	
4a	0.22 (s, 27H, Tsi)	3.1 (Tsi) ^{b)}	+ 356
	1.84 (m, 2H, 3-H)	24.9 (C-3)	
	2.19 (m, 2H, 4-H)	35.0 (C-2)	
	3.85 (m, 2H, 2-H)	67.0 (C-4)	
	5.88 (dd, $J = 7.3$ Hz, $J = 4.2$ Hz, 1H, 1-H)	81.2 (C-1)	
4b	0.35 (s, 27H, Tsi)	4.3 (Tsi) ^{b)}	+ 512 ^{o)}
	1.30 (m, 2H, 3-H)	25.3 (C-3)	
	1.85 (m, 2H, 4-H)	36.5 (C-2)	
	3.60 (m, 2H, 2-H)	67.1 (C-4)	
	6.45 (dd, $J = 7.4$ Hz, $J = 4.4$ Hz, 1H, 1-H)	67.6 (C-1)	
6a	0.19 (s, 27H, Tsi)	2.1 (Tsi) ^{b)}	- 1 ^{o)}
	-0.95 (s, 1H, HSe)		

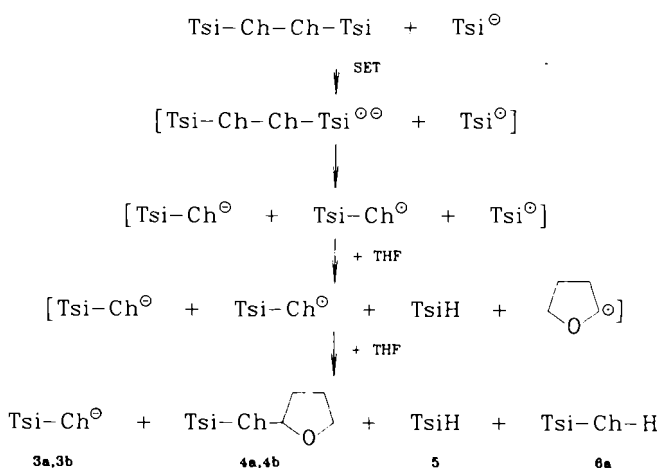
^{a)} Lösungsmittel CDCl_3 oder CD_2Cl_2 , $\text{Tsi} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$, thf = 2-Tetrahydrofuranlyl. — ^{b)} Quart. Kohlenstoff nicht beobachtet. — ^{c)} $^2J(^{77}\text{Se}, ^1\text{H}) = 14$ Hz (q). — ^{d)} $^2J(^{125}\text{Te}, ^1\text{H}) = 28$ Hz (q). — ^{e)} $^2J(^{125}\text{Te}, ^1\text{H}) = 12$ Hz (d); $^3J(^{125}\text{Te}, ^1\text{H}) = 40$ Hz (t). — ^{o)} $^1J(^{77}\text{Se}, ^1\text{H}) = 25$ Hz (d).

Die Produkte **3a**, **3b**, **4a**, **4b** und **6a** sind auch bei Reaktionen von Tsi_2Se_2 bzw. Tsi_2Te_2 mit MeLi oder PhLi als Nebenprodukte nachweisbar (Tab. 1, Tab. 2).

Die nach Gl. (3) erhaltenen Produkte sind mit einem polaren Substitutionsmechanismus (S_{N}) unvereinbar: Eine α -Metallierung von THF durch Tsi-Li zu 2-Lithiotetrahydrofuran, das Tsi_2CH_2 nucleophil im Sinne von Gl. (2) zu Tsi-CH-thf (**4a**, **4b**) und Tsi-CH-Li (**3a**, **3b**) substituieren könnte, ist auszuschließen, da Tsi-Li aus TsiH durch Metallierung mit MeLi in siedendem THF hergestellt wird³⁾.

Die Alternative zu einem polaren Reaktionsmechanismus ist eine Reaktionssequenz über radikalische Zwischenstufen. Die Produkte **4a**, **4b** und **6a** lassen auf die Beteiligung von Selenyl- bzw. Tellurenyl-Radikalen (Tsi-CH^\ominus) schließen, die vom Lösungsmittel THF abgefangen werden. Da THF mit Tsi_2CH_2 ohne photochemische Anregung nicht reagiert, können die Chalkogenyl-Radikale nur durch Ein-Elektronen-Übertragung (SET)⁷⁾ von Tsi-Li auf Tsi_2CH_2 gebildet werden (Schema 1). Wie auch bei anderen Substitutionsreaktionen, die über Radikalanionen verlaufen können^{8,9)}, wird auch bei der Reaktion von Carbanionen mit Diorganyldichalkogeniden (Tab. 1) durch zunehmende sterische Behinderung eines nucleophilen Angriffs ein radikalischer Mechanismus erleichtert; im Extremfall (Tab. 1; $\text{R} = \text{R}' = \text{Tsi}$) werden daher ausschließlich SET-Produkte erhalten. Die Endprodukte der Reaktion ergeben sich durch Reaktion der Radikale mit dem Lösungsmittel THF. H-Abstraktion führt zu TsiH (**5**) und Tsi-Se-H (**6a**); die dabei gebildeten Tetrahydrofuran-Radikale kombinieren mit den Chalkogenyl-Radikalen zu **4a**, **4b**. Eine denkbare Radikalkombination von Tsi^\ominus und Tsi-CH^\ominus zu Tsi-CH-Tsi dürfte aus sterischen Gründen nicht erfolgen.

Schema 1. Reaktion von Tsi_2CH_2 ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$) mit TsiLi [$\text{Tsi} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$]



Experimenteller Teil

Alle Reaktionen werden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in absoluten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. — NMR: Bruker AM 300, δ in ppm, TMS (^1H , ^{13}C), Me_2Se (^{77}Se), Me_2Te (^{125}Te) als Standards. — MS (EI, 70 eV, 25°C): Varian MAT CH 7; m/z bezogen auf ^{80}Se , ^{130}Te .

Methyl[tris(trimethylsilyl)methyl]selenid (1a), -tellurid (1b), Phenyl[tris(trimethylsilyl)methyl]selenid (2a), -tellurid (2b): Zu einer Lösung von 435 mg (0.70 mmol) Tsi_2Se_2 ⁹⁾ bzw. 500 mg (0.70 mmol) Tsi_2Te_2 ⁶⁾ in 25 ml THF werden bei -30°C unter Rühren 0.44 ml (0.70 mmol) MeLi (1.6 M in Et_2O) bzw. 0.35 ml (0.70 mmol) PhLi

(2.0 M in $\text{Et}_2\text{O}/\text{PhH}$) gegeben. Die Lösung läßt man unter Rühren auf Raumtemp. kommen; sobald sich die Farbe der Lösung von Rot (für **1a**, **2a**) bzw. Grün (für **1b**, **2b**) nach Gelb geändert hat, ist die Reaktion beendet. Die Reaktionsmischung wird mit Eis/Wasser hydrolysiert; nach Extraktion mit Hexan, Trocknen mit MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Rohprodukt an Kieselgel 60 (Merck) mit Petrolether als Eluens chromatographiert.

1a: 120 mg (53%) farblose Kristalle, Schmp. 90°C , $R_f = 0.65$. — MS: m/z (%) = 326 (24) [M^+], 311 (74) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 237 (9) [$\text{M}^+ - \text{TMS}$], 222 (43) [$\text{M}^+ - \text{TMS} - \text{Me}$].

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{SeSi}_3$ (325.6) Ber. C 40.57 H 9.29 Gef. C 40.86 H 9.39

1b: 158 mg (61%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 80°C , $R_f = 0.75$. — MS: m/z (%) = 376 (50) [M^+], 361 (90) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 273 (50) [$\text{M}^+ - \text{TMS}$], 216 (100) [$\text{Tsi}^+ - \text{Me}$].

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{Si}_3\text{Te}$ (374.2) Ber. C 35.31 H 8.08 Gef. C 35.43 H 8.15

2a: 117 mg (43%) farbloses Öl, Schmp. ca. 4°C , $R_f = 0.60$. — MS: m/z (%) = 388 (10) [M^+], 373 (11) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 300 (2) [$\text{M}^+ - \text{TMS}$], 285 (7) [$\text{M}^+ - \text{TMS} - \text{Me}$].

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{SeSi}_3$ (387.6) Ber. C 49.58 H 8.32 Gef. C 50.21 H 8.40

2b: 174 mg (57%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 47°C , $R_f = 0.55$. — MS: m/z (%) = 438 (30) [M^+], 423 (5) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 365 (20) [$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{Si}$], 273 (100) [$\text{TsiTe}^+ - \text{TMS}$].

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Si}_3\text{Te}$ (436.3) Ber. C 44.05 H 7.39 Gef. C 44.16 H 7.46

2-Tetrahydrofuranyl[tris(trimethylsilyl)methyl]selenid (4a), Tris(trimethylsilyl)methylselenol (6a): Zu einer Lösung von 1.400 g (2.25 mmol) Tsi_2Se_2 ⁹⁾ in 25 ml THF werden bei Raumtemp. unter Rühren 6.820 ml (2.25 mmol) einer 0.33 M TsiLi/THF -Lösung³⁾ getropft. Nach 4.5stdg. Rühren bei Raumtemp. unter Argon wechselt die Farbe der Lösung von Rot nach Gelb. $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle zeigt vollständige Umsetzung zu **3a** ($\delta = 0.22$), **4a**, **5** ($\delta = 0.10$, s, 27H, Me_3Si ; $\delta = -0.78$, s, 1H, HC) und als Nebenprodukt **6a** (siehe Tab. 2). Nach Hydrolyse mit Eis/Wasser, Extraktion mit Hexan, Trocknen mit MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man ein gelbes Öl als Rohprodukt, das laut DC neben **5** (im DC nicht detektierbar) eine Mischung von **4a** ($R_f = 0.20$), **6a** ($R_f = 0.71$) und Tsi_2Se_n ($n = 2$: $R_f = 0.80$; $n = 3$: $R_f = 0.81$); entstanden durch Oxidation von **3a**) ist. SC an Kieselgel 60 (Merck) mit Petrolether als Eluens ergibt 0.625 g (73%) **4a**, farblose, luftstabile Kristalle, Schmp. 85°C und 0.056 g (8%) **6a**, farblose, luftempfindliche Kristalle, Schmp. 70°C (Zers.).

4a: MS: m/z (%) = 382 (23) [M^+], 367 (11) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 311 (14) [TsiSe^+].

6a: MS: m/z (%) = 312 (10) [M^+], 297 (10) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 282 (18) [$\text{M}^+ - 2\text{Me}$], 239 (23) [$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{Si}$], 224 (28) [$\text{M}^+ - \text{TMS}$].

4a: $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{OSeSi}_3$ (381.6) Ber. C 44.06 H 8.98 Gef. C 43.81 H 8.92

6a: $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{SeSi}_3$ (311.5) Ber. C 38.56 H 9.06 Gef. C 38.80 H 9.04

2-Tetrahydrofuranyl[tris(trimethylsilyl)methyl]tellurid (4b): Zu einer Lösung von 1.50 g (2.09 mmol) Tsi_2Te_2 ⁶⁾ in 25 ml THF wird wie bei **4a** eine äquivalente Menge (6.30 ml, 2.09 mmol) einer 0.33 M TsiLi/THF -Lösung³⁾ zugegeben. Zum Unterschied zu **4a** ist die Reaktion in einigen min beendet (Farbwechsel von Grün nach Gelb). $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle zeigt vollständige Umsetzung zu **3b** ($\delta = 0.21$), **4b** (siehe Tab. 2) und **5** (siehe unter **4a**). Aufarbeitung wie für **4a** ergibt ein braunes Rohprodukt [DC: **4b** ($R_f = 0.20$); Tsi_2Te_2 ($R_f = 0.80$), entstanden durch Oxidation von **3b**], das nach Chromatographie 0.68 g (76%) **4b** als farblose, luftstabile und licht-

empfindliche Kristalle, Schmp. 69°C, gibt. — MS: m/z (%) = 432 (10) [M⁺], 417 (5) [M⁺ - Me], 361 (10) [TsiTe⁺].

C₁₄H₃₄OSi₃Te (430.3) Ber. C 39.08 H 7.96 Gef. 38.88 H 7.89

CAS-Registry-Nummern

1a: 122444-81-9 / **1b**: 120313-45-3 / **2a**: 122444-82-0 / **2b**: 120313-46-4 / **4a**: 122444-83-1 / **4b**: 122444-84-2 / **6a**: 122444-85-3 / TsiLi: 28830-22-0 / TsiSe₂: 116302-65-9 / TsiTe₂: 103483-25-6 / Ph₂Se₂: 1666-13-3 / Ph₂Te₂: 32294-60-3

¹⁾ T. G. Back in *Organoselenium Chemistry* (D. Liotta, Ed.), S. 1–127, John Wiley & Sons, New York 1987.

- ²⁾ W. R. McWhinnie in *The chemistry of organic selenium and tellurium compounds* (S. Patai, Ed.), Bd. 2, S. 495–541, John Wiley & Sons, New York 1987.
- ³⁾ M. A. Cook, C. Eaborn, A. E. Jukes, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **24** (1970) 529.
- ⁴⁾ K. Giselbrecht, *Dissertation*, Univ. Innsbruck, 1989.
- ⁵⁾ W. W. du Mont, I. Wagner, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2109.
- ⁶⁾ F. Sladky, B. Bildstein, C. Rieker, A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1800.
- ⁷⁾ M. Chanon, M. L. Tobe, *Angew. Chem.* **94** (1982) 27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 1.
- ⁸⁾ N. Kornblum, *Angew. Chem.* **87** (1975) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 734.
- ⁹⁾ E. C. Ashby, *Acc. Chem. Res.* **21** (1988) 414.

[223/89]