

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### TRIMETHYLTELLURONIUMXANTHOGENATE, - THIOXANTHOGENATE UND -DITHIOCARBAMATE

Markus Wieber<sup>a</sup>; Stefan Rohse<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg Am Hubland, Würzburg

**To cite this Article** Wieber, Markus and Rohse, Stefan(1991) 'TRIMETHYLTELLURONIUMXANTHOGENATE, -THIOXANTHOGENATE UND -DITHIOCARBAMATE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 55: 1, 79 – 83

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509108045925

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108045925>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# TRIMETHYLTELLURONIUMXANTHOGENATE, -THIOXANTHOGENATE UND -DITHIOCARBAMATE

MARKUS WIEBER<sup>†</sup> und STEFAN ROHSE

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

*(Received March 24, 1990; in final form May 17, 1990)*

Trimethyltelluroniumxanthogenates  $\text{Me}_3\text{TeS}_2\text{COR}$ , -thioxanthogenates  $\text{Me}_3\text{TeS}_2\text{CSR}$  und -dithiocarbamates  $\text{Me}_3\text{TeS}_2\text{CNR}_2$  are obtained by reaction of Trimethyltelluroniumchlorid with sodiumxanthogenates, -thioxanthogenates and -dithiocarbamates.

Trimethyltelluroniumxanthogenate  $\text{Me}_3\text{TeS}_2\text{COR}$ , -thioxanthogenate  $\text{Me}_3\text{TeS}_2\text{CSR}$  und -dithiocarbamate  $\text{Me}_3\text{TeS}_2\text{CNR}_2$  werden durch Umsetzung von Trimethyltelluroniumchlorid mit den entsprechenden Natriumxanthogenaten, -thioxanthogenaten und -dithiocarbamaten erhalten.

**Key words:** Trimethyltelluroniumchlorid; Trimethyltelluroniumxanthogenate; Trimethyltelluroniumthioxanthogenate; Trimethyltelluroniumdithiocarbamate; Transesterification thioxanthogenate to xanthogenate;  $\text{CS}_2$ -chelating ligands.

## EINLEITUNG

Verbindungen des vierwertigen Tellurs mit potentiell zweizähligen Schwefelliganden wurden in den letzten Jahren verstärkt untersucht. Nicht nur aus präparativem oder strukturechemischen Interesse,<sup>1,2</sup> sondern auch wegen praktischen Anwendungsmöglichkeiten z.B. als Stabilisatoren von Polypropylen<sup>3</sup> oder der katalytischen Aktivität von Tellur-IV-dithiocarbamaten bei der Kautschukvulkanisation<sup>4</sup> widmen sich zahlreiche Untersuchungen diesem Gebiet.

O. Foss<sup>5</sup> stellte erstmals Monoorganodithiocarbamate  $\text{PhTe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$  her. Strukturelle Untersuchungen an  $\text{PhTe}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$  bewiesen die ausgeprägte Zweizähligkeit des Dithiocarbamatliganden.<sup>6,7</sup> Besonders auch gemischt substituierte Vertreter wie  $\text{PhTe}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2$  wurden synthetisiert.<sup>8,9</sup> Zu den bekanntesten Vertretern gehören Diorganotellur-IV-Verbindungen. Zahlreiche Dithiocarbamate  $\text{R}_2\text{Te}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ ,<sup>10–13</sup> Dithiophosphorsäureester  $\text{R}_2\text{Te}(\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2)_2$ <sup>12–15</sup> und Xanthogenate  $\text{R}_2\text{Te}(\text{S}_2\text{COR})_2$ <sup>13,16,17</sup> sind in der Literatur seit 1979 beschrieben. Triorganotelluroniumverbindungen wurden erst 1988 bekannt: Neben Triphenyltelluroniumdithiocarbamaten  $\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{CNR}_2$ , -dialkyldithiophosphaten  $\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{P}(\text{OR})_2$ , -xanthogenaten  $\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{COR}$  konnten auch Thioxanthogenate  $\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{CSR}$  dargestellt<sup>18–20</sup> werden. Entsprechende Trialkyltelluroniumverbindungen waren bisher unbekannt, und sollen hier vorgestellt werden.

## DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

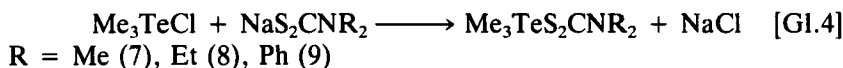
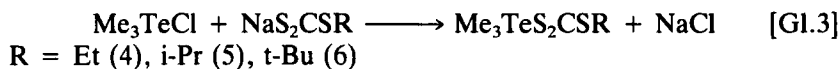
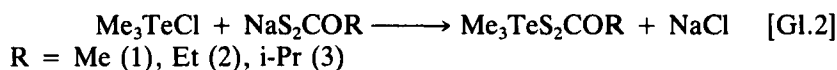
Zunächst wird nach literaturbekannten Vorschriften Trimethyltelluroniumiodid dargestellt.<sup>21</sup> Aufgrund seines salzartigen Charakters und seiner geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln können mit dieser Verbindung kaum weitere

Umsetzungen durchgeführt werden. Durch Austausch des Anions Iodid durch Chlorid sollte sich eine bessere Löslichkeit und höhere Reaktivität erreichen lassen.

Dies ist durch Umsetzung von Trimethyltelluroniumiodid mit Silberchlorid möglich. In Abwandlung zu Literatur<sup>22</sup> in Methanol durchgeführt, wird so in guten Ausbeuten wasserfreies Trimethyltelluroniumchlorid erhalten.



Trimethyltelluroniumchlorid löst sich gut in Methanol, ist aber auch als Suspension in Ethanol oder Methylenchlorid für weitere Reaktionen geeignet. So führt die Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen der Natriumsalze der Xanthogensäure, Thioxanthogensäure und Dithiocarbaminsäure unter Natriumchloridabspaltung zu den entsprechenden Trimethyltelluroniumxanthogenaten, -thioxanthogenaten und -dithiocarbamaten.



Sämtliche Verbindungen werden nach 6–8 stündigem Rühren in Alkohol und Umkristallisation aus Methylenchlorid/Petrolether in Ausbeuten zwischen 65 und 82% erhalten.

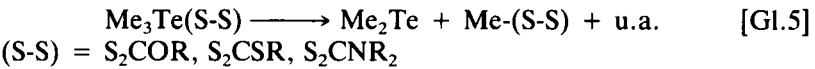
Trimethyltelluroniumxanthogenate liegen als zitronengelbe, Trimethyltelluroniumthioxanthogenate als intensiv gelbe bis orangefarbene (6) und Trimethyltelluroniumdithiocarbamate als schwachgelbe kristalline Pulver vor. Sie sind in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  gut, in Alkoholen nur wenig, und in Ether und Petrolether unlöslich. Die Verbindungen zersetzen sich beim Schmelzen zwischen 56 und 118°C. Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen in Methylenchlorid deuten auf monomeres Vorliegen, in Acetonitril zeigen die Verbindungen Leitfähigkeit. Während Xanthogenate und Thioxanthogenate als 1:1 Elektrolyte betrachtet werden

TABELLE I  
Physikalische Daten der Verbindungen 1–9

Verbindung	Molgewicht $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ber./gef.	Leitfähigkeit $\text{CH}_3\text{CN}/20^\circ\text{C}$ $\text{cm}^2\Omega^{-1}$ $\text{mol}^{-1}/\text{mmolar}$	Zers. Pkt. $^\circ\text{C}$	Ausbeute %
1	279.8/288	69.9/1.95	80	79
2	293.9/302	79.1/2.11	78	82
3	307.9	75.9/1.83	92	65
4	309.9/322	76.6/1.79	56	77
5	324.0/336	83.6/1.97	94	68
6	338.0	84.7/1.88	118	65
7	292.9/305	28.4/2.01	85	82
8	320.9	26.2/1.73	83	75
9	417.0/428	36.6/2.06	76	77

können, liegen die Dithiocarbamate nur zum Teil dissoziiert vor. Die stärkere Bindung durch die ausgeprägte Zweizähnigkeit des Dithiocarbamatliganden erklärt diese geringere Dissoziation.

Beim Erwärmen oder in Lösung nach mehreren Tagen zersetzen sich die Verbindungen in Dimethyltellurid, die entsprechenden Methylester und weitere Zersetzungsprodukte.



Eine interessante Reaktion zeigt Verbindung 6. Tropft man eine Lösung Natrium-tertiärbutylthioxanthogenat zu Trimethyltelluroniumchlorid in Methanol, so fällt die Zielverbindung als gold-orange-farbener Niederschlag aus. Diese muß sofort abgefrittet werden, da bei längerem Rühren in Methanol Umesterung zu stabileren Trimethyltelluroniummethylxanthogenat eintritt.

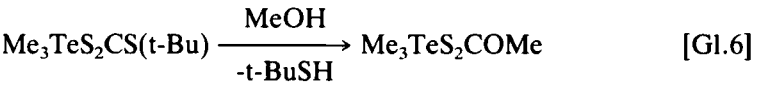


TABELLE II  
<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR-Daten sowie analytische Werte von 1–9

Ver- bindung	Zuord- nung	<sup>1</sup> H-NMR ppm	<sup>13</sup> C-NMR ppm	Elementaranalysen				
				C	H	S	Te	N
1	Me <sub>3</sub> Te	2.33 s, 9H	8.2	ber.: 21.46	4.32	22.91	45.59	
	—OCH <sub>3</sub>	4.00 s, 3H	58.9	gef.: 21.53	4.30	22.65	45.20	
	S <sub>2</sub> CO		229.5					
2	Me <sub>3</sub> Te	2.33 s, 9H	8.6	24.52	4.80	21.82	43.41	
	—OCH <sub>2</sub> —	4.50 q, 2H	67.5	24.60	4.84	22.41	42.98	
	—CH <sub>3</sub>	1.37 t, 3H	13.9					
	S <sub>2</sub> CO		228.8					
3	Me <sub>3</sub> Te	2.27 s, 9H	9.1	27.30	5.24	20.83	41.44	
	—OCH	5.63 sep, 1H	74.8	27.44	5.19	20.42	41.93	
	—(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.33 d, 6H	21.6					
	S <sub>2</sub> CO		228.7					
4	Me <sub>3</sub> Te	2.33 s, 9H	8.4	23.25	4.55	31.03	41.17	
	—SCH <sub>2</sub> —	3.20 q, 2H	34.1	22.97	4.55	29.92	40.63	
	—CH <sub>3</sub>	1.27 t, 3H	13.1					
	S <sub>2</sub> CS		241.9					
5	Me <sub>3</sub> Te	2.30 s, 9H	8.9	25.95	4.98	29.69	39.38	
	—SCH	3.97 m, 1H	43.9	25.68	4.99	28.93	38.74	
	—(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.33 d, 6H	22.0					
	S <sub>2</sub> CS		242.9					
6	Me <sub>3</sub> Te	2.30 s, 9H	8.8	28.43	5.37	28.46	37.75	
	—(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.53 s, 9H	28.6	27.84	5.29	27.83	37.00	
	—SC—		52.6					
	S <sub>2</sub> CS		243.8					
7	Me <sub>3</sub> Te	2.30 s, 9H	9.3	24.60	5.16	21.98	43.56	4.78
	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.60 s, 6H	43.4	24.26	5.12	21.20	43.45	4.44
	S <sub>2</sub> CN		209.2					
8	Me <sub>3</sub> Te	2.20 s, 9H	9.0	29.94	5.97	19.98	39.75	4.36
	—CH <sub>2</sub> —	4.13 q, 4H	43.4	29.35	5.97	18.98	39.42	4.23
	—CH <sub>3</sub>	1.20t, 6H	13.7					
	S <sub>2</sub> CN		209.4					
9	Me <sub>3</sub> Te	2.30 s, 9H		46.08	4.58	15.37	30.60	3.36
	NPh <sub>2</sub>	7.02–7.40 m, 10H		45.70	4.55	14.09	29.23	3.51

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Verschiebungen und Aufspaltungen. Durch Kopplung mit dem Tellurisotop 125 erhält man für die Methylgruppen am Tellur Satellitenspektren. Die Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{TeH}}$  bzw.  $^1J_{\text{TeC}}$  betragen bei allen Verbindungen 26 bzw. 148 Hz.

## EXPERIMENTALTEIL

Alle Versuche wurden unter Stickstoffatmosphäre in trockenen Apparaturen durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden entsprechend vorbehandelt. Die Elementaranalysen für C,H,N wurden verbrennungsanalytisch, für Te durch Atomabsorption und die Schwefel-Werte nach Schöniger ermittelt. Die Zersetzungspunkte erhielten wir mittels Differentialthermoanalyse. Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten osmotrisch in Methylenchlorid. Die Leitfähigkeit wurde in Acetonitril bestimmt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden in  $\text{CDCl}_3$  bei 60 MHz mit TMS als internen Standard, die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei 22.5 MHz ebenfalls in  $\text{CDCl}_3$  bei etwa  $25^\circ\text{C}$  aufgenommen. Natriumdithiocarbamate wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert.<sup>23,24</sup>

**Darstellung von Trimethyltelluroniumchlorid.** 30.0 g (50 mmol)  $\text{Me}_3\text{TeI}^{21}$  und 17.0 g (exc.)  $\text{AgCl}$  werden in 300 ml Methanol suspendiert und 24 Stunden gerührt. Man trennt die Silbersalze ab, und erhält nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bei Raumtemperatur, Waschen des Rückstandes mit Ether 19.8 g (95% d.Th.)  $\text{Me}_3\text{TeCl}$  (DTA  $205^\circ\text{C}$  endoth. Zers.).

a) Darstellung der Trimethyltelluroniumxanthogenate 1–3: Zu einer Lösung bzw. Suspension von 1.04 g (5.0 mmol)  $\text{Me}_3\text{TeCl}$  in 20 ml des entsprechenden Alkohols (1: MeOH, 2: EtOH, 3: i-PrOH) tropft man 5.0 mmol einer Natriumxanthogenatlösung (erhalten aus 0.23 g Natrium gelöst in 15 ml Alkohol und 0.8 ml  $\text{CS}_2$ ). Nach 8 (1,2) bzw 18 Stunden (3) Rühren bei Raumtemperatur entfernt man das Lösungsmittel unter reduziertem Druck, nimmt den Rückstand in 20 ml Methylenchlorid auf, trennt Ungelöstes ab und engt das Filtrat bis auf etwa 5 ml ein. Die Produkte werden mit 8 ml Petrolether ausgefällt, abfiltriert und getrocknet.

b) Darstellung der Trimethyltelluroniumthioxanthogenate (4–6): Zu einer Lösung von 1.04 g (5.0 mmol)  $\text{Me}_3\text{TeCl}$  in 10 ml Methanol tropft man eine stöchiometrische Menge Natriumthioxanthogenatlösung (erhalten aus 5.75 ml einer 0.85 m Natriummethanolatlösung, 5.0 mmol Thiol und 0.4 ml  $\text{CS}_2$ ). Man rührt bei 4 und 5 10 Stunden und arbeitet wie bei a) beschrieben auf. Verbindung 6 wird nur 30 Minuten in Methanol gerührt, abfiltriert und in Methylenchlorid/Petrolether umkristallisiert.

c) Darstellung der Trimethyltelluroniumdithiocarbamate (7–9): Zu 1.04 g (5.0 mmol)  $\text{Me}_3\text{TeCl}$  in 10 ml Methanol tropft man eine Lösung bzw. Suspension von 5.0 mmol Natriumdithiocarbamat in 15 ml Methanol. Man rührt 10 Stunden und arbeitet wie bei a) beschrieben auf.

## LITERATUR

1. D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.*, **11**, 233 (1970).
2. D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.*, **26**, 301 (1979).
3. M. A. K. Ahmed, S. Abed Ali, W. R. McWhinnie und G. Scott, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4857 (1986).
4. G. K. DeSilva, J. E. Stuckey und W. R. McWhinnie, *Inorg. Chim. Acta*, **122**, 153 (1986).
5. O. Foss, *Acta Chem. Scand.*, **7**, 227 (1953).
6. S. Esperas, S. Husebye und S. E. Svaeren, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 3539 (1971).
7. S. Esperas und S. Husebye, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 3293 (1972).
8. M. A. K. Ahmed, A. E. McCarthy und M. R. McWhinnie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 771 (1986).
9. D. Dakternakies, D. DiGiacomo, R. W. Gable und B. F. Hoskins, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6762 (1988).
10. T. M. Srivastava, R. C. Srivastava und A. Bhargara, *Indian J. Chem.*, **18A**, 236 (1979).
11. M. Wieber und E. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **556**, 179 (1988).
12. D. Dakternakies, D. DiGiacomo, R. W. Gable und F. Hoskins, *J. Organomet. Chem.*, **349**, 305 (1988).
13. D. Dakternakies et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6753 (1988).
14. R. K. Chadha und J. E. Drake, *Organometallics*, **6**, 813 (1987).
15. D. Dakternakies et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6541 (1988).

16. M. Wieber und E. Schmidt, *Phosp. Sulfur*, **35**, 223 (1988).
17. M. Wieber und Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **525**, 127 (1985).
18. M. Wieber und E. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **556**, 199 (1988).
19. A. K. Singh und J. K. Basamatory, *J. Organomet. Chem.*, **364**, 73 (1989).
20. M. Wieber und E. Schmidt, *Z. Anorg. Alg. Chem.*, **556**, 189 (1988).
21. J. S. Thayer und K. V. Smith, *Synth. in Inorg. and Metorg. Chem.*, **3**, 101 (1973).
22. M. J. Collins, J. A. Ripmeester und J. F. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8583 (1988).
23. M. McCambie, F. Saunders, *Nature*, **159**, 491 (1947).
24. Houben-Weyl, *Methoden der präp. org. Chemie.*, Thieme Verlag Stuttgart **9**, 826 (1955).