

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>

SYNTHESE VON TRIORGANOTELLURONIUMDITHIOPHOSPHATEN UND -DITHIOPHOSPHINATEN

Markus Wieber^a; Stefan Rohse^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg Am Hubland, Würzburg

To cite this Article Wieber, Markus and Rohse, Stefan(1991) 'SYNTHESE VON TRIORGANOTELLURONIUMDITHIOPHOSPHATEN UND -DITHIOPHOSPHINATEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 55: 1, 91 – 95

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108045927

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108045927>

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.

SYNTHESE VON TRIORGANOTELLURONIUMDITHIOPHOSPHATEN UND -DITHIOPHOSPHINATEN

MARKUS WIEBER[†] und STEFAN ROHSE

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

(Received March 24, 1990; in final form May 7, 1990)

Trimethyl- or Triphenyltelluroniumdithiophosphates $R_3TeS_2P(OR')_2$ and -dithiophosphinates $R_3TeS_2PR_2$ are obtained by reaction of the Triorganotelluroniumchlorids with the sodium- or ammoniumdithiophosphates and -dithiophosphinates. Triorganotelluroniummethanولات R_3TeOMe react also with Dithiophosphorous acid or Dithiophosphinic acid to the title compounds.

Trimethyl- und Triphenyltelluroniumdithiophosphate $R_3TeS_2P(OR')_2$ und -dithiophosphinate $R_3TeS_2PR_2$ werden durch Umsetzung der Triorganotelluroniumchloride mit den Natrium- und Ammoniumdithiophosphaten bzw. -dithiophosphinaten erhalten. Die Verbindungen können ebenso durch Reaktion der Triorganomethanolate R_3TeOMe mit den freien Dithiophosphorsäuren bzw. Dithiophosphinsäuren synthetisiert werden.

Key words: Triorganotelluroniumchlorides; Triorganotelluroniummethanولات; Triorganotelluroniumdithiophosphates; Triorganotelluroniumdithiophosphinates; Transesterification Diphenyldithiophosphate to Dimethyldithiophosphat; PS_2 -chelating ligands.

EINLEITUNG

Zahlreiche Untersuchungen an Organotellurverbindungen mit CS_2 -chelatisierenden Liganden wie Dithiocarbamaten, Xanthogenaten und Thioxanthogenaten sind literaturbekannt.^{1–4} PS_2 -chelatisierende Liganden am vierwertigen Tellur wie Dithiophosphate wurden dagegen nur wenig, Dithiophosphinate bisher überhaupt nicht untersucht.

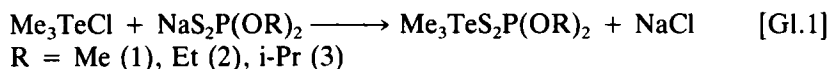
Relativ frühe Berichte existieren über Tellur-II-Verbindungen wie $Te(S_2P(OMe)_2)_2^5$ oder $Te(S_2P(OEt)_2)_2^6$. Erstmals 1987⁷ wurden vierwertige Organotellurdithiophosphate vom Typ $Ph_2Te(S_2P(OR)_2)_2$ und $PhTeCl_2S_2P(OR)_2$ veröffentlicht. Kristallstrukturuntersuchungen an $Ph_2Te(S_2P(OEt)_2)_2^8$, an $C_8H_8Te(S_2P(OEt)_2)_2^9$, sowie an $Te(OTe(C_8H_8)S_2P(OEt)_2)_6^{10}$ und an $PhTe(S_2CNET_2)_2S_2P(OEt)_2^{11}$ zeigen sowohl einzähnigen als auch zweizähnigen Bindungscharakter des Dithiophosphatliganden. Versuche Triorganotelluroniumverbindungen durch Umsetzung von Triethyltelluroniumiodid mit Silberdithiophosphaten darzustellen scheiterten¹² und führten zu der Telluroniumverbindung Et_3Te^+ mit dem Polyanion $Ag_4I_5^-$.

Die ersten Triphenyltelluroniumdialkyldithiophosphate wurden 1989 aus Triphenyltelluroniumchlorid und den Natriumsalzen der Dithiophosphorsäuren synthetisiert.¹³

DARSTELLUNG

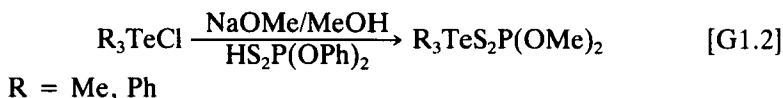
a) *Dithiophosphate*

Die Synthese der Trimethyltelluroniumdialkyldithiophosphate gelingt durch Umsetzung von Trimethyltelluroniumchlorid mit den Natriumdithiophosphaten (siehe Tabelle I):

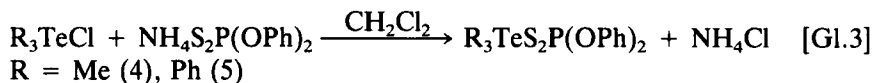


Die Natriumsalze der Dithiophosphorsäure werden dabei durch Deprotonierung der freien Säure $\text{HS}_2\text{P(OAlkyl)}_2$ mit Natriummethanolat in Methanol erhalten.

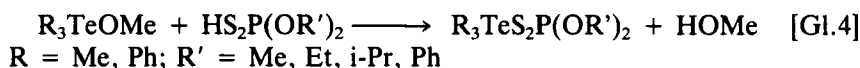
Führt man analoge Umsetzungen mit Diphenyldithiophosphorsäure durch so erhält man in Methanol nicht das Diphenylderivat, sondern das Umesterungsprodukt Triorganotelluroniumdimethyldithiophosphat:



Der Grund hierfür ist in der Substitution der schwächeren Base Phenolat durch die starke Base Methanolat zu sehen. Um diese Umesterung zu vermeiden wurde das Ammoniumsalz der Diphenyldithiophosphorsäure mit den Triorganotelluroniumchloriden in Methylenchlorid umgesetzt:



Neben diesen Salzabspaltungsreaktionen bietet sich als weitere Methode die Umsetzung der Triorganotelluroniummethanolate mit den Dithiophosphorsäuren unter Abspaltung von Methanol an:

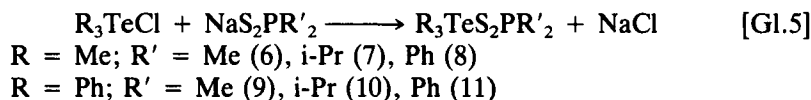


Die Verbindungen werden bei dieser Reaktion allgemein in besseren Ausbeuten erhalten. Die Substitution läuft exotherm ab, und wird daher unter Eisbadkühlung durchgeführt.

b) *Dithiophosphinate*

Die Synthese der Triorganotelluroniumdithiophosphinate $\text{R}_3\text{TeS}_2\text{PR}'_2$ erfolgt in prinzipiell ähnlicher Weise.

So führt die Umsetzung der Triorganotelluroniumchloride mit Natriumdithiophosphinaten zu den Zielverbindungen (siehe Tabelle I):

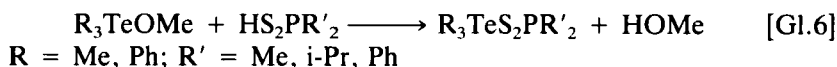


Ebenso können Triorganotelluroniumalkoholate mit Dithiophosphinsäuren um-

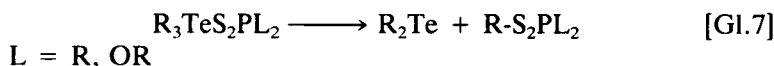
TABELLE I
Physikalische Daten der Verbindungen 1–11

Verbindung	Molgewicht CH ₂ Cl ₂ ber./gef.	Leitfähigkeit CH ₃ CN/20°C cm ² Ω ⁻¹ mol ⁻¹ /mmolar	³¹ P-NMR CDCl ₃ ppm	DTA endoth. Zers. °C
1	329.8/342	86.7/1.86	111.6	106
2	257.9	82.2/1.82	107.2	104
3	385.9/406	79.5/1.72	104.3	109
4	454.0/470	93.6/1.98	103.7	124
5	640.2/652	84.7/1.82	102.6	123
6	297.8/292	69.0/2.05	51.7	122
7	359.0	67.4/1.55	69.2	112
8	423.0/439	80.5/1.97	59.5	118
9	484.0/459	30.8/1.49	51.2	191
10	540.2	31.8/1.83	64.0	148
11	608.2/618	56.8/1.92	58.8	136

gesetzt werden:



Sämtliche Verbindungen **1–11** liegen als farblose, kristalline Pulver vor. Sie sind in Methylenchlorid und Chloroform sehr gut, in Methanol und Acetonitril meist gut, und in Ether oder Petrolether nicht löslich. Allgemein zeigen Triphenylverbindungen bessere Löslichkeit als entsprechende Trimethyltelluroniumverbindungen. Die Zersetzung in Diorganotellurid und die entsprechenden Ester erfolgt bei den instabileren Dithiophosphinaten schneller als bei den weniger thermolabilen Dithiophosphaten:



In Methylenchlorid liegen die Verbindungen monomer vor, in Acetonitril zeigen die Verbindungen Leitfähigkeit, und damit (teilweise) Dissoziation in Ionen. Dabei haben Trimethylverbindungen höhere Leitfähigkeitswerte als Triphenylverbindungen, Dithiophosphate höhere als Dithiophosphinate.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden in trockenen Apparaturen unter N₂-Atmosphäre durchgeführt.

Die Darstellung von Ph₃TeCl,¹⁴ Ph₃TeOMe,¹⁵ Dithiophosphorsäuren,¹⁶ Dithiophosphinsäuren,^{17,18,19} Me₃TeI²⁰ und Me₃TeCl²¹ erfolgte nach literaturbekannten Methoden.

a) Darstellung der **Trimethyltelluroniumdialkyldithiophosphate**: Zu einer Lösung von 5 mmol Dialkyldithiophosphorsäure in 5 ml Methanol gibt man eine stöchiometrische Menge Natriummethanolatlösung. Nach einer Stunde Rühren wird eine Lösung von 1.04 g (5.0 mmol) Trimethyltelluroniumchlorid in 10 ml Methanol zugetropft und 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab, nimmt den verbleibenden Rückstand in 15 ml CH₂Cl₂ auf, trennt Ungelöstes ab, engt die Reaktionslösung bis zur beginnenden Trübung ein und fällt das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 10 ml Petrolether.

b) Darstellung der **Triorganotelluroniumdiphenyldithiophosphate**: Durch 15 minütiges Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 14.0 g (50 mmol) Diphenyldithiophosphorsäure in 200 ml Benzol erhält man in fast quantitativer Ausbeute das Ammoniumsalz. Zu einer Suspension von 1.97 g (5.0 mmol)

Triphenyl- bzw. 1.04 g (5.0 mmol) Trimethyltelluroniumchlorid in 30 ml Methylenchlorid gibt man 1.50 g (5.0 mmol) Ammoniumdiphenyldithiophosphat. Nach 14 Stunden Rühren wird Ungelöstes abfiltriert, das Filtrat auf ein Volumen von etwa 5 ml eingengt und durch Zugabe von 10 ml Petrolether die Verbindungen 4 und 5 ausgefällt.

c) Darstellung der **Triorganotelluroniumdithiophosphinate**: Zu 1.97 g (5.0 mmol) Triphenyl- bzw. 1.04 g (5.0 mmol) Trimethyltelluroniumchlorid in 10 ml Methanol tropft man bei 0°C eine stöchiometrische Menge an Natriumdithiophosphinatlösung (erhalten aus 5 mmol Dithiophosphorsäure in 5 ml Methanol und 5,75 ml einer 0.87 m Natriummethanolatlösung). Nach 8 Stunden Rühren bei Raumtemperatur arbeitet man wie bei a) auf.

d) Umsetzung der Triorganomethanolate mit Dithiophosphorsäuren und Dithiophosphinsäuren: Zu einer Suspension von 1.95 g (5.0 mmol) **Triphenyltelluroniummethanolat** in 20 ml Ether tropft man 5.0 mmol Dithiophosphorsäure bzw. 5.0 mmol Dithiophosphinsäure in 10 ml Ether bei 0°C und rührt 4 Stunden bei Raumtemperatur. Die Verbindungen werden nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation in CH_2Cl_2 /Petrolether analysenrein erhalten.

Durch 4 stündiges Rühren von 1.04 g (5.0 mmol) Me_3TeCl in 10 ml Methanol mit 5.75 ml einer 0.87 molaren Natriummethanolatlösung wird zunächst eine **Trimethyltelluroniummethanolat** Lösung hergestellt. Nach Abtrennung von NaCl tropft man bei 0°C eine Lösung von 5 mmol Dithiophosphorsäure bzw. Dithiophosphinsäure in 10 ml Methanol zu, rührt 4 Stunden, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert den verbliebenen Rückstand in CH_2Cl_2 /Petrolether um.

1) **Trimethyltelluroniumdimethyldithiophosphat 1.** $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_2\text{PS}_2\text{Te}$, Ausbeute 73% nach a), 79% nach d), C 18.16 (ber. 18.21); H 4.50 (4.58); S 19.62 (19.44); Te 38.97 (38.68); $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 3.60 (d, 6 H, $-\text{O}-\text{CH}_3$) $^3J_{\text{PH}} = 15$ Hz; 2.37 (s, 9 H, $\text{Te}-\text{CH}_3$) $^3J_{\text{TeH}} = 26$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (ppm): 52.5 (d, $-\text{O}-\text{CH}_3$) $^2J_{\text{PC}} = 8.1$ Hz; 8.6 (s, $\text{Te}-\text{CH}_3$) $^1J_{\text{TeC}} = 148$ Hz.

2) **Trimethyltelluroniumdiethyldithiophosphat 2.** $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{O}_2\text{PS}_2\text{Te}$, Ausbeute 67% nach a), 78% nach d), C23.24 (ber. 23.45); H 5.23 (5.35); S 18.20 (17.92); Te 36.01 (35.65); $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 4.00 (dq, 4 H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$); 2.40 (s, 9 H, $\text{Te}-\text{CH}_3$) $^3J_{\text{TeH}} = 26$ Hz; 1.27 (t, 6 H, $-\text{CH}_3$) $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 6$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (ppm): 60.9 (d, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) $^2J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz; 15.7 (d, $-\text{CH}_3$) $^2J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz; 7.9 (s, $\text{Te}-\text{CH}_3$) $^1J_{\text{TeC}} = 148$ Hz.

3) **Trimethyltelluroniumdiisopropyldithiophosphat 3.** $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_2\text{PS}_2\text{Te}$, Ausbeute: 83% nach a), 72% nach b); C 27.93 (ber. 28.00), H 5.87 (8.00), S 16.51 (16.61), Te 33.61 (33.06); $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 4.65 (dsep, 2 H, $-\text{O}-\text{CH}$); 2.45 (s, 9 H, $\text{Te}-\text{CH}_3$) $^3J_{\text{TeH}} = 26$ Hz; 1.30 (d, 12 H, $-(\text{CH}_3)_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (ppm) 69.6 (d, $-\text{O}-\text{CH}$) $^2J_{\text{PC}} = 8.1$ Hz; 23.6 (d, $-(\text{CH}_3)_2$) $^2J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz; 8.0 (s, $\text{Te}-\text{CH}_3$) $^1J_{\text{TeC}} = 148$ Hz.

4) **Trimethyltelluroniumdiphenyldithiophosphat 4.** $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{PS}_2\text{Te}$, Ausbeute: 80% nach b), 75% nach d); C 39.25 (ber. 39.68), H 4.18 (4.22), S 14.62 (14.12), Te 29.01 (28.10); $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 2.25 (s, 9 H, $\text{Te}-\text{CH}_3$) $^3J_{\text{TeH}} = 26$ Hz; 6.95–7.63 (m, 10 H, $-\text{O}-\text{Ph}$).

5) **Triphenyltelluroniumdiphenyldithiophosphat 5.** $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{PS}_2\text{Te}$, Ausbeute: 82% nach b), 94% nach d); C 56.53 (ber. 56.20), H 3.99 (3.54), S 10.33 (10.01), Te 20.20 (19.93); $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 6.93–7.80 (m, 25 H, H-Aromaten).

6) **Trimethyltelluroniumdimethyldithiophosphinat 6.** $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{PS}_2\text{Te}$, Ausbeute: 67% nach c), 53% nach d), C 20.08 (ber. 20.16), H 5.27 (5.08), S 20.60 (21.53), Te 42.20 (42.84); $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 2.37 (s, 9 H, $\text{Te}-\text{CH}_3$); 2.03 (d, 6 H, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$) $^2J_{\text{PH}} = 13$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (ppm): 34.8 (d, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$) $^1J_{\text{PC}} = 56$ Hz; 9.4 (s, $\text{Te}-\text{CH}_3$).

7) **Trimethyltelluroniumdiisopropyldithiophosphinat 7.** $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{PS}_2\text{Te}$, Ausbeute: 50% nach c), 67% nach d); C 29.64 (ber. 30.19), H 7.20 (7.60), S 16.92 (17.91), Te 36.10 (35.64); $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 2.40 (s, 9 H, $\text{Te}-\text{CH}_3$); 1.33 (d, 6 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$) $^3J_{\text{PHa}} = 7$ Hz; 1.01 (d, 6 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$) $^3J_{\text{PHb}} = 6$ Hz; 2.10 (m, 2 H, $-\text{CH}-$); $^{13}\text{C-NMR}$ (ppm): 34.2 (d, $-\text{CH}-$) $^1J_{\text{PC}} = 60$ Hz; 16.4 (m, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 9.3 (s, $\text{Te}-\text{CH}_3$).

8) **Trimethyltelluroniumdiphenyldithiophosphinat 8.** $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{PS}_2\text{Te}$, Ausbeute: 52% nach c), 57% nach d); C 42.34 (ber. 42.69), H 4.45 (4.54), S 14.80 (15.20), Te 28.99 (30.24); $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 7.20–8.32 (m, 10H, PPh_2); 2.13 (s, 9 H, $\text{Te}-\text{CH}_3$) $^2J_{\text{TeH}} = 22$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (ppm): 127.3–144.8 (m, PPh_2); 8.6 (s, $\text{Te}-\text{CH}_3$).

9) **Triphenyltelluroniumdimethyldithiophosphinat 9.** $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{PS}_2\text{Te}$, Ausbeute: 74% nach c), 83% nach d); C 49.55 (ber. 49.62), H 4.29 (4.37), S 12.92 (13.25), Te 25.81 (26.36); $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 7.40–7.72

(m, 15 H, Ph₃Te); ¹³C-NMR (ppm): 129.3 (s, Ph₃Te, C1), 134.7 (s, Ph₃Te, C2), 130.1 (s, Ph₃Te, C3), 131.1 (s, Ph₃Te, C4), 32.7 (d, P(CH₃)₂) ¹J_{PC} = 56 Hz.

10) Triphenyltelluroniumpyldiisopropyldithiophosphinat 10. C₂₄H₂₉PS₂Te, Ausbeute: 70% nach c), 89% nach d); C 53.78 (ber. 53.36), H 5.65 (5.41), S 11.40 (11.87), Te 23.05 (23.62); ¹H-NMR (200 MHz, ppm): 7.23–7.74 (m, 15 H, Ph₃Te); 1.98–2.10 (m, 2 H, P—CH—); 1.06 (d, 6 H, (CH₃)_a) ³J_{PHa} = 6.8 Hz; 1.15 (d, 6 H, (CH₃)_{2b}) ³J_{PHb} = 6.7 Hz; ¹³C-NMR (50 MHz, ppm): 130.1 (s, Ph₃Te, C1), 134.8 (s, Ph₃Te, C2), 129.9 (s, Ph₃Te, C3), 130.9 (s, Ph₃Te, C4), 33.9 (d, P—CH—) ¹J_{PC} = 50 Hz, 16.8 (m, (CH₃)_{a/b}).

11) Triphenyltelluroniumpyldiphenyldithiophosphinat 11. C₃₀H₂₅PS₂Te, Ausbeute: 66% nach c), 86% nach d); C 57.22 (ber. 59.25), H 4.33 (4.14), S 10.10 (10.54), Te 20.20 (20.98); ¹H-NMR (ppm): 7.10–8.43 (m, 25 H, H-Aromaten).

LITERATUR

1. S. Patai und Z. Rappoport, *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. **1**, John Wiley, Chichester 1986.
2. K. Irgolic, *The Organic Chemistry of Tellurium*, Gordon and Breach, New York 1986.
3. D. Cocouvanis, *Prog. Inorg. Chem.*, **11**, 233 (1970), **25**, 301 (1971).
4. S. Husebye, *Proceedings of the 4th Int. Symposium on Selenium and Tellurium Compounds*, 298 (1983).
5. S. Husebye, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 24 (1966).
6. L. S. Refaat, K. Martmann-Moe und S. Husebye, *Acta Chem. Scand.*, **A36**, 195 (1982).
7. R. K. Chadha und J. E. Drake, *Organomet.*, **6**, 813, (1987).
8. D. Dakternakies, *J. Organomet. Chem.*, **349**, 305 (1988).
9. D. Dakternakies, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6753 (1988).
10. D. Dakternakies, R. D. Giacomo, R. Gable und B. F. Hoskins, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6541 (1988).
11. D. Dakternakies, R. D. Giacomo, R. Gable und B. F. Hoskins, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6762 (1988).
12. R. K. Chadha, *Inorg. Chem.*, **27**, 1507 (1988).
13. A. K. Singh und J. K. Basamatury, *J. Organomet. Chem.*, **364**, 73 (1989).
14. H. H. Günther, J. Nepywoda und Y. J. Chu, *J. Organomet. Chem.*, **74**, 79 (1974).
15. M. Wieber und E. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **556**, 189 (1988).
16. Houben-Weyl, *Methoden der Präp. Org. Chemie*, **12/2**, Thieme Verlag Stuttgart 684, 4. Aufl. (1963).
17. Ibid. S. 187 und S. 269.
18. G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Org. Phosph. Compounds*, **4**, 218 (1972).
19. W. A. Higgins, P. W. Vogel und W. G. Craig, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1864 (1955).
20. J. S. Thayer und K. V. Smith, *Synth. in Inorg. and Metorg. Chem.*, **3**, 101 (1973).
21. M. Wieber und S. Rohse, *Phos. Sulf.*, im Druck.