

This article was downloaded by:

On: 30 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>

### TELLUROPHOSPHONIUM-KATIONEN<sup>1</sup>

Norbert Kuhn<sup>a</sup>, Hans Schumann<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Duisburg 1, BRD

**To cite this Article** Kuhn, Norbert and Schumann, Hans(1986) 'TELLUROPHOSPHONIUM-KATIONEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 26: 2, 199 – 201

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648608083094

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608083094>

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.

# TELLUROPHOSPHONIUM-KATIONEN<sup>1</sup>

NORBERT KUHN\* und HANS SCHUMANN

Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Lotharstr. 1, D-4100  
Duisburg 1 (BRD)

(Received July 4, 1985)

Tellurophosphoranes  $R_3P=Te$  ( $R = CH_3, i-C_3H_7, n-C_4H_9, t-C_4H_9, N(CH_3)_2$ ) **1** react with  $CH_3I$  to give the cations  $[R_3P-TeCH_3]^+ 2$ .  $Te(CH_3)_2$  and  $R_3P$  are formed on treatment of **2** with  $LiCH_3$ .

Tellurophosphorane  $R_3P=Te$  ( $R = CH_3, i-C_3H_7, n-C_4H_9, t-C_4H_9, N(CH_3)_2$ ) **1** reagieren mit  $CH_3I$  unter Bildung der Kationen  $[R_3P-TeCH_3]^+ 2$ . Die Umsetzung von **2** mit  $LiCH_3$  liefert  $Te(CH_3)_2$  und  $R_3P$ .

- Wir konnten kürzlich zeigen, daß sich Tellurophosphorane  $R_3P=Te$  **1** an Übergangsmetallzentren als starke Donorliganden koordinieren lassen.<sup>2</sup> Überträgt man das der Bildung der Komplexe  $R_3P=Te-Z$  ( $Z = [C_5H_5Fe(CO)_2]^+, ^{2a} M(CO)_5$ ,  $M = Cr, Mo, W^{2b}$ ) zugrunde liegende Reaktionsprinzip auf die Halogen-Substitution in Alkylhalogeniden, so gelangt man zur bislang unbekannten Substanzklasse der Alkyltellurophosphonium-Verbindungen (Die Alkylierung von Thio- und Selenophosphoranen erfordert in der Regel "harte" Alkylierungsmittel wie  $R_2SO_4$ ,<sup>3</sup>  $CF_3SO_3R^4$  oder  $R_3OBF_4$ .<sup>5</sup> Eine Reaktion mit  $CH_3I$  im gewünschten Sinne wird nur für  $(CH_3)_3P=S^6$  und  $(R_2N)_3P=X$ ,  $X = S, Se^7$  berichtet; vgl. hierzu Lit. 8).

Tatsächlich lassen sich die Kationen **2** durch Umsetzung der Tellurophosphorane **1** mit Methyljodid in guten Ausbeuten erhalten (Gl. 1).



1			2		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
R	CH <sub>3</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Die bis auf **2d** lichtempfindlichen Salze werden von Wasser zu den entsprechenden Phosphinoxiden hydrolysiert und sind in allen gängigen organischen Solventien außer Nitromethan schwerlöslich; die Löslichkeit von **2a** ist zur Charakterisierung selbst hierin zu gering. Lösungen von **2b–e** zeigen in Nitromethan die Molare Leitfähigkeit von 1/1-Elektrolyten; die Kationen werden hierin jedoch rasch ( $\tau_{1/2}$  ca 1 h) zu Phosphinoxiden abgebaut.

Die Methylierung der Tellurophosphorane **1b–d** bewirkt eine Entschirmung des Phosphoratoms, die sich im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum in einer deutlichen Tieffeldverschiebung bemerkbar macht. Die für **1e** bei der gleichen Reaktion beobachtete Zunahme der Abschirmung wurde von A. Schmidpeter auch bei den Verbindungs-paaren  $(Me_2N)_3P=X/(Me_2N)_3P-XMe^+$  ( $Me = CH_3$ ;  $X = S, Se$ ) beobachtet und

\*Author to whom all correspondence should be addressed.

TABELLE I

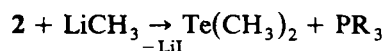
<sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen der Tellurophosphorane **1** und Phosphoniumverbindungen **2** (ppm)

R	<b>1</b> <sup>a</sup>	<b>2</b> <sup>b</sup>	Δδ <sup>c</sup>
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ( <b>b</b> )	39.2	82.9	43.7
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ( <b>c</b> )	11 <sup>10</sup>	88.4	77.4
<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ( <b>d</b> )	74.4	97.8	23.4
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>e</b> )	58.3	28.7	-29.6

<sup>a</sup> in Benzol-d<sub>6</sub>; <sup>b</sup> in Nitromethan-d<sub>3</sub>; <sup>c</sup> Verschiebungsdifferenzen vergleichbarer Verbindungs-paare R<sub>3</sub>PX/R<sub>3</sub>PXCH<sub>3</sub><sup>+</sup>: R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = S 15.8, Se 16.2; R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, X = S - 15.3, Se - 19.7 ppm<sup>3</sup>.

dort im Sinne einer durch Alkylierung am Chalkogenatom verstärkten NP(*p* → *d*)- $\pi$ -Wechselwirkung ausführlich diskutiert.<sup>3</sup> Bemerkenswert erscheint hierbei, daß die für die Titelverbindungen ermittelten Differenzwerte Δδ (Tabelle I) sowohl im Falle der Entschirmung (**2b–d**) als auch im Falle der zusätzlichen Abschirmung (**2e**) gegenüber den zugrunde liegenden Tellurophosphoranen **1** deutlich größer als für die entsprechenden Schwefel- und Selenverbindungen sind; möglicherweise steht dieses Resultat in Zusammenhang mit der gegenüber Schwefel und Selen erhöhten Polarisierbarkeit des Tellurs.

Gegenüber nucleophilen Reagentien verhalten sich die Kationen **2** wie Phosphan-stabilisierte Tellurenyl-Kationen CH<sub>3</sub>Te<sup>+</sup>. So werden etwa durch Lithiummethyl unter Abspaltung von Dimethyltellur die entsprechenden Phosphane gebildet.



Untersuchungen über die mögliche Nutzung dieses Reaktionstyps zur Synthese sonst schwer zugänglicher Organotellur-Verbindungen sind derzeit in Arbeit.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgas in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die verwendeten Tellurophosphorane wurden nach Literaturvorschriften<sup>9</sup> erhalten. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in Nitromethan-d<sub>3</sub> als Lösungsmittel.

Arbeitsvorschrift zur Synthese der Phosphoniumverbindungen **2**: Eine Lösung von 5 mmol des Tellurophosphorans **1** in 15 ml Benzol wird mit 2 ml (20 mmol) Methyljodid versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abgetrennt, mehrfach mit Benzol und Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute ca 90% d. Th.

**Trimethyl(methyltelluro)phosphoniumiodid 2a.** Farbloser Feststoff. Aufgrund der zu geringen Löslichkeit war keine Charakterisierung in Lösung möglich. C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>IPTe (346.05). Gef.: C, 13.9; H, 3.2; P, 8.7. Ber.: C, 14.01; H, 3.50; P, 8.95.

**Tri(*i*-propyl)(methyltelluro)phosphoniumiodid 2b.** Farbloser Feststoff. <sup>1</sup>H-NMR: δ(PCH<sub>3</sub>) = 1.53 (dd), <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 18.3 Hz; δ(CH) = 2.96 (d sept), <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 11.0 Hz; δ(TeCH<sub>3</sub>) = 2.12 (s). <sup>13</sup>C-NMR: δ(CCH<sub>3</sub>) = 16.45 (d), <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.9 Hz; δ(CH) = 25.12 (d), <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 58.6 Hz; TeCH<sub>3</sub> nicht beobachtet. C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>IPTe (430.84). Gef.: C, 27.9; H, 5.6; P, 7.1. Ber.: C, 28.13; H, 5.63; P, 7.19.

**Tri(*n*-butyl)(methyltelluro)phosphoniumiodid 2c.** Hellgelber Feststoff. <sup>1</sup>H-NMR: δ(CCH<sub>3</sub>) = 0.97 (t), <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz; δ(CH<sub>2</sub>) = 1.54 (m), 1.72 (m); δ(TeCH<sub>3</sub>) = 2.13 (s); δ(PCH<sub>2</sub>) = 2.33 (dt), <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.5 Hz. <sup>13</sup>C-NMR: δ(CCH<sub>3</sub>) = 13.79 (s); δ(CH<sub>2</sub>) = 24.07 (d), <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4.2 Hz, 24.81 (d), <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 15.5 Hz; δ(PCH<sub>2</sub>) = 25.39 (d), <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 61.2 Hz; TeCH<sub>3</sub> nicht beobachtet. C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>IPTe (473.31). Gef.: C, 33.0; H, 6.1; P, 6.5. Ber.: C, 33.29; H, 6.40; P, 6.54.

*Tri(t-butyl)(methyltelluro)phosphoniumiodid 2d.* Gelber Feststoff.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{CCH}_3$ ) = 1.74 (d),  $^3J_{\text{PH}}$  = 16.6 Hz;  $\delta$  ( $\text{TeCH}_3$ ) = 2.13 (s).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{TeCH}_3$ ) = -12.86 (s);  $\delta$  ( $\text{CCH}_3$ ) = 31.25 (s);  $\delta$  (qC) = 45.15 (d),  $^1J_{\text{PC}}$  = 7.4 Hz.  $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{IPTe}$  (473.31). Gef.: C, 33.2; H, 6.5; P, 6.5. Ber.: C, 33.29; H, 6.40; P, 6.54.

*Tris(dimethylamino)(methyltelluro)phosphoniumiodid 2e.* Farbloser Feststoff.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{TeCH}_3$ ) = 2.28 (s);  $\delta$  ( $\text{NCH}_3$ ) = 2.77 (s).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{TeCH}_3$ ) = -13.34 (d),  $^2J_{\text{PC}}$  = 3.1 Hz;  $\delta$  ( $\text{NCH}_3$ ) = 37.98 (d),  $^2J_{\text{PC}}$  = 4.1 Hz.  $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{N}_3\text{IPTe}$  (433.50). Gef.: C, 19.6; H, 4.8; P, 7.6. Ber.: C, 19.57; H, 4.89; P, 7.84.

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken den Herren Dipl.-Ing. W. Riemer und J. Bitter (Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim) für hilfreiche NMR-Messungen sowie Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

## LITERATUR

1. Phosphor-Tellur-Verbindungen, II.- 1. Mitteilung siehe Lit. 2b.
2. a) N. Kuhn und H. Schumann, Chemiedozententagung Aachen 1985, Abstr. No. B18; b) N. Kuhn und H. Schumann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, im Druck.
3. A. Schmidpeter und H. Brecht, *Z. Naturforsch.*, **24b**, 179 (1969).
4. J. Omelanczuk und M. Mikolajczyk, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7292 (1979); *Phosphorus and Sulfur*, **15**, 321 (1983).
5. C. Glidewell und E. J. Leslie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 527.
6. A. Hantzsch und H. Hibbert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **40**, 1506 (1907).
7. A. Schmidpeter und C. Weingand, *Angew. Chem.*, **80**, 234 (1968); I. A. Nuretdinov, N. A. Buina und N. P. Grechkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1969**, 169.
8. F. G. Mann und J. Watson, *J. Org. Chem.*, **13**, 502 (1948).
9. A. M. Brodie, G. A. Rodley und C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc. (A)*, 2927 (1969); W. W. du Mont und H. J. Kroth, *J. Organomet. Chem.*, **113** C35 (1976); N. P. Grechkin, I. A. Nuretdinov und N. A. Buina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1969**, 168; R. A. Zingaro, B. H. Steeves and K. Irgolic, *J. Organomet. Chem.*, **4** 320 (1965).
10. I. A. Nuretdinov und E. I. Loginova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1973** 2765.