

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>

### ELEMENTORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT $\alpha$ -PHENYLENRESTEN, XII<sup>1</sup> 2,3,7,8-TETRAMETHOXYDIBENZO-1,4-THIASELENIN UND -THIAPELLURIN

Peter Schulz<sup>a</sup>; Günter Klar<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Hamburg, Bundesrepublik Deutschland

**To cite this Article** Schulz, Peter and Klar, Günter(1987) 'ELEMENTORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT  $\alpha$ -PHENYLENRESTEN, XII<sup>1</sup> 2,3,7,8-TETRAMETHOXYDIBENZO-1,4-THIASELENIN UND -THIAPELLURIN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 29: 2, 377 – 382

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648708080526

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708080526>

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.

## COMMUNICATION

# ELEMENTORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT o-PHENYLENRESTEN, XII<sup>1</sup> 2,3,7,8-TETRAMETHOXYDIBENZO- 1,4-THIASELENIN UND -THIATELLURIN

PETER SCHULZ und GÜNTER KLAR†

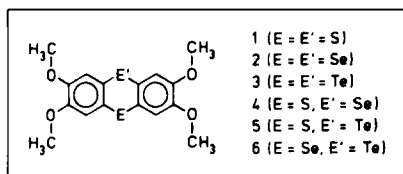
*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, Bundesrepublik Deutschland*

*(Eingegangen am 20. 11. 86)*

The syntheses of the title compounds are described, both starting from bis (3,4-dimethoxyphenyl)sulfide (7). The thiaselenin 4 is formed by melting 7 with selenium dioxide. Mercuration of 7 followed by reaction with tellurium tetrachloride leads via its dichloro derivative 10 to the thiatellurin 5. The <sup>1</sup>H-NMR and MS data of compounds 4 and 5 are reported.

Ausgangsverbindung für die Synthese der Titelverbindungen ist das Bis(3,4-dimethoxyphenyl)sulfid (7). Das Thiaselenin 4 entsteht durch Schmelzen von 7 mit Selendioxid. Mercurierung von 7 und anschließende Reaktion mit Tellurtrichlorid führt über das Dichlorderivat 10 zum Thiatellurin 5. Die <sup>1</sup>H-NMR- und massenspektrometrischen Daten der Verbindungen 4 und 5 werden mitgeteilt.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Oxidationsprodukte von Dibenzodichalkogeninen haben wir auch die CT-Komplexe von 7,7,8,8-Tetracyanodimethan mit 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren (1) und -selenanthren (2) näher untersucht und deren Strukturen bestimmt.<sup>2</sup> In diesem Zusammenhang interessieren wir uns nun auch für andere Dibenzodichalkogenine, insbesondere für solche mit zwei verschiedenen Chalkogenatomen im zentralen Ring. Da aber weitere Vertreter dieses Typs mit dem entsprechenden Substitutionsmuster nicht beschrieben sind, suchten wir nach Synthesemöglichkeiten für die Verbindungen 3-6.



† Korrespondenzautor.



aber heraus, daß sich nur das Bis(3,4-dimethoxyphenyl)sulfid (7) mercurieren läßt, nicht aber das entsprechende Selenid 8<sup>8</sup> oder Tellurid 9. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde die Mercurierung nach Huhn<sup>9</sup> mit Quecksilbertrichloracetat durch geführt. Das zunächst entstehende Bis(2-trichloracetatomercurio-4,5-dimethoxyphenyl)sulfid wurde mit Natriumchlorid in das entsprechende Chloromercurio-Derivat 13 überführt, aus dem sich mit Tellurtetrachlorid direkt das Thiatellurin 10 bildet. Dieses kann mit Natriumdisulfat(III/V) zum Thiatellurin 5 reduziert werden.

Das beobachtete unterschiedliche Verhalten der Bis(3,4-dimethoxyphenyl)chalkogenide 7–9 gegenüber elektrophilen Angriffen in ortho-Stellung zum Chalkogenatom wird offenbar durch zwei Faktoren bestimmt. Bei den Umsetzungen mit Selendioxyd (mit 7 und 8, nicht mehr mit 9) und Quecksilbertrichloracetat (nur noch mit 7) wirken sich vor allem sterische Effekte aus; die Reaktion wird umso mehr erschwert, je größer das Chalkogenatom und/oder das angreifende Agens ist, wie ein Vergleich der Einfachbindungsradien zeigt (S = 104, Se = 117, Te = 137, Hg = 144 pm<sup>10</sup>). Dagegen ist die Tatsache, daß von keinem der Chalkogenide 7–9 ein Substitutionsprodukt mit Tellurtetrachlorid zu erhalten war, eher auf die thermische Instabilität der Tellurverbindungen zurückzuführen.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Thiaselenins 4 und des Thiatellurins 5 führen die unterschiedlichen Chalkogenatome bei den aromatischen Protonen auch zu unterschiedlichen chemischen Umgebungen; bei den von den Chalkogenatomen weiter entfernten Protonen der Methoxygruppen ist dies nur noch bei 5 der Fall (Tabelle I).

In den Massenspektren der Dibenzodichalkogenine 1, 2, 4 und 5 erscheinen für die Moleküle bzw. für ihre Fragmente, insbesondere wenn sie Selen oder Tellur enthalten, ganze Serien von Peaks mit den charakteristischen Isotopenmustern. Der besseren Vergleichbarkeit wegen wurde die Summe der Intensitäten aller Peaks, die dem jeweiligen Molekül-Ion M<sup>+</sup> zuzuordnen sind, als Basis genommen. Im Vergleich zu den Fragmenten wiesen die Molekülpeaks bei allen vier Verbindungen die größten Intensitäten auf. Bei den Fragmentierungen werden neben der Abspaltung von Chalkogenatomen Wege beschritten, die für Alkylarylether typisch sind<sup>12,13</sup> und vor allem in der Eliminierung von CH<sub>3</sub> und CO bzw. von CH<sub>2</sub>O bestehen (Tabelle II).

TABELLE I

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen 4 und 5 sowie der Verbindungen 1 und 2 zum Vergleich.<sup>11</sup> (Bruker WP 80, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>, interner Standard TMS)

	H <sub>arom</sub> [ppm]	H <sub>aliph</sub> [ppm]
1	7,03 (2 H)	3,88 (6 H)
2	7,28 (2 H)	3,92 (6 H)
4	7,13 (1 H)	3,86 (6 H)
	7,10 (1 H)	
5	7,30 (1 H)	3,87 (3 H)
	7,26 (1 H)	3,85 (3 H)

TABELLE II

MS-Daten der Verbindungen 1, 2, 4 und 5 (Varian CH 7, Anregungsenergie 70 eV; i.a. wurden nur Peaks mit Intensitäten >5% berücksichtigt)

	1		2		4		5	
M <sup>+</sup>	338	8,9%	434	7,8%	386	9,7%	435	5,5%
	337	14,8%	433	4,8%	385	7,5%	434	29,2%
	336	76,3%	432	25,3%	384	41,0%	433	6,1%
		100,0%	431	6,2%	383	5,2%	432	26,5%
			430	22,8%	382	20,4%	431	4,3%
			429	9,2%	381	8,4%	430	16,9%
			428	13,9%	380	7,8%	429	7,0%
			427	4,5%		100,0%	428	4,5%
			426	5,5%				100,0%
				100,0%				
M <sup>+</sup>	322	2,9%						
-CH <sub>3</sub>	321	14,1%						
		17,0%						
M <sup>+</sup>			354	6,2%	306	4,3%	306	2,5%
-E'	305	3,3%	353	5,8%	305	10,9%	305	7,3%
	304	12,7%	352	32,6%	304	56,2%	304	37,1%
		16,0%	351	3,8%		71,4%		46,9%
			350	16,8%				
			349	6,5%				
			348	6,7%				
				78,4%				
M <sup>+</sup>	293	7,9%						
-CH <sub>3</sub>								
-CO								
M <sup>+</sup>	290	3,9%	339	2,9%	290	5,8%	290	6,7%
-E'	289	7,0%	338	2,8%	289	29,1%	289	35,7%
-CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> /			337	14,0%				
CH <sub>3</sub> + H			336	2,6%				
			335	7,4%				
			334	3,0%				
			333	2,9%				
M <sup>+</sup>	262	5,5%						
-E'	261	4,3%			261	5,9%	261	6,8%
-CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>	260	5,9%						
-CO/CO + H								
M <sup>+</sup>	250	5,8%						
-2 CH <sub>3</sub>								
-2 CO								
M <sup>+</sup>			296	2,3%	246	17,3%	246	22,2%
-E'			295	1,8%				
-2 CH <sub>3</sub>			294	9,6%				
-CO/CO + H			293	2,7%				
M <sup>+</sup>			292	5,7%				
-E'			291	4,5%				
-2 CH <sub>2</sub> O			290	2,8%				
			289	1,9%				
M <sup>+</sup>			281	3,2%	231	9,5%	231	13,9%
-E'			280	3,5%	230	20,6%	230	30,5%
-CH <sub>2</sub> O			279	6,5%				
-CH <sub>3</sub>			278	13,0%				
-CO/CO + H			277	3,9%				
			276	7,7%				
			275	3,7%				
			274	2,9%				

TABELLE II (Fortsetzung)

	1	2	4	5
M <sup>+</sup>				217 5,2%
-E'				216 4,8%
-2 CH <sub>3</sub>				215 5,7%
-(2 CO + H)				
M <sup>+</sup>				
-E'				
-CH <sub>2</sub> O				
-2 CH <sub>3</sub>				
-CO/CO + H				
M <sup>+</sup>				203 6,6%
-E'				
-3 CH <sub>3</sub>				
-2 CO				
M <sup>+</sup>				175 5,4%
-E'				
-3 CH <sub>3</sub>				
-3 CO				
M <sup>+</sup>				152 8,4%
-(E + E')				
-4 CH <sub>2</sub> O				

## EXPERIMENTELLES

[2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiaselenin (4): 6,1 g (20 mmol) Bis(3,4-dimethoxyphenyl)sulfid (7)<sup>4</sup> und 2,2 g (20 mmol) SeO<sub>2</sub> wurden miteinander verrieben, mit Wasser angeteigt und in einem offenen Rundkolben 48 Std. auf 150°C erhitzt. Der Schmelzkuchen wurde dann mit Toluol erschöpfend extrahiert, die erhaltene Lösung mit 2 m Salzsäure gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, aktiv) filtriert. Der Rückstand des Eluats wurde aus Ligroin umkristallisiert und lieferte 2,9 g (37,8%) 4 in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 171°C.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>SSe (383,3)

ber. C 50,13 H 4,21 Se 20,60

gef. 50,19 4,12 20,50

Bis(2-chloromercurio-4,5-dimethoxyphenyl)sulfid (13): In 50 ml Chloroform wurden 3,1 g (10 mmol) Bis(3,4-dimethoxyphenyl)sulfid (7)<sup>11</sup> und 6,5 g (40 mmol) Trichloressigsäure gelöst und dann in der Mischung unter Rühren bei Raumtemperatur nach und nach 4,3 g (20 mmol) HgO eingetragen. Es wurde über Nacht weitergerührt, dann mit einem Überschuß an wäßriger NaCl-Lösung die Verbindung 13 ausgefällt, abfiltriert, mehrmals mit heißem Wasser gewaschen und i. Vak. bei 60°C getrocknet. Die Verbindung fiel als ein weißes, in allen gebräuchlichen Solventien unlösliches Pulver an; Ausbeute 7,0 g (90,2%).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (776,5)

ber. C 24,75 H 2,08 Cl 9,13 Hg 51,67

gef. 24,40 1,91 9,15 51,15

**10,10-Dichlor-2,3,7,8-tetramethoxydibenzothiatellurin (10):** 11,6 g (15 mmol) Bis(2-chloromercurio-4,5-dimethoxyphenyl)sulfid (**13**) und 4,0 g (15 mmol)  $\text{TeCl}_4$  wurden in 100 ml Dioxan unter Rühren 20 Std. unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde zur Trockne eingedampft, mehrfach mit Eisessig ausgekocht und i. Vak. bei Raumtemperatur getrocknet. Die orangerote Substanz (7,0 g 92,8%) zersetzt sich ab 320°C und läßt sich aus viel 1,2-Dimethoxybenzol umkristallisieren.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{STe}$  (502,9)

ber. C 38,22 H 3,21 Cl 14,10

gef. 38,19 3,17 14,15

**2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiatellurin (5):** 3,8 g (7,5 mmol) 10,10-Dichlor-2,3,7,8-tetramethoxydibenzothiatellurin wurden in Wasser suspendiert und in der Siedehitze unter Rühren mit einem Überschuß an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (5,7 g, 30 mmol) reduziert. Die Substanz wurde dann in Chloroform aufgenommen, die Lösung nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, aktiv) filtriert. Der Rückstand des Eluats wurde aus Chloroform/Ethanol umkristallisiert; die schwach gelblichen Kristalle (2,2 g, 67,9%) schmolzen bei 180°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{STe}$  (432,0)

ber. C 44,49 H 3,73 Te 29,54

gef. 44,60 3,76 30,06

#### DANKSAGUNG

Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATURHINWEISE

1. Teil XI: W. Hinrichs, P. Berges, G. Klar und G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **41b**, 1133 (1986).
2. W. Hinrichs und G. Klar, *J. Chem. Research*, **1982**, (S) 336, (M) 3540.
3. T. Weiß, W. Nitsche, F. Böhnke und G. Klar, *Liebigs Ann. Chem.*, **1973**, 1418.
4. E. Matarasso-Tchiroukhine, *Bull. Soc. Chim. France*, **29**, 851 (1962).
5. J. Bergman, *Tetrahedron*, **28**, 3323 (1972).
6. L. G. Makarova und A. N. Nesmeyanov, "The Organic Compounds of Mercury" in A. N. Nesmeyanov und K. A. Kocheshkov, "Methods of Elemento-Organic Chemistry", Bd. 4, S. 87 ff., North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967.
7. H. Rheinboldt in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. IX, S. 1155, Thieme, Stuttgart, 1955.
8. G. V. Boyd, M. Doughty und J. Kenyon, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2196.
9. H. Huhn, Dissertation, Universität Heidelberg, 1962.
10. J. Kleinberg, W. J. Argersinger und E. Griswold, "Inorganic Chemistry", S. 87, Heath, Boston, 1960.
11. U. Behrens, P. Berges, R. Bieganski, W. Hinrichs, C. Schiffing und G. Klar, *J. Chem. Research*, **1986**, (S) 326, (M) 2801.
12. D. H. Williams und J. Fleming, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., S. 176, Thieme, Stuttgart 1971.
13. F. Meyer und A. G. Harrison, *Canad. J. Chem.*, **42**, 2008 (1964).