

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 α -PHENYLENRESTEN, XII¹ 2,3,7,8-TETRAMETHOXYDIBENZO-1,4-THIASELENIN UND -THIATELLURIN

Peter Schulz^a, Günter Klar^a

^a 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 α -PHENYLENRESTEN, XII¹ 2,3,7,8-TETRAMETHOXYDIBENZO-1,4-THIASELENIN UND -THIATELLURIN', 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, XII¹ 2,3,7,8-TETRAMETHOXYSIBENZO- 1,4-THIASELENIN UND -THIATELLURIN

PETER SCHULZ und GÜNTER KLAR†

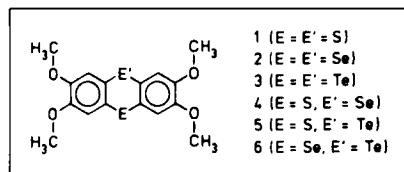
*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, Bundesrepublik Deutschland*

(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. Mercuriation of 7 followed by reaction with tellurium tetrachloride leads via its dichloro derivative 10 to the thiatellurin 5. The ¹H-NMR and MS data of compounds 4 and 5 are reported.

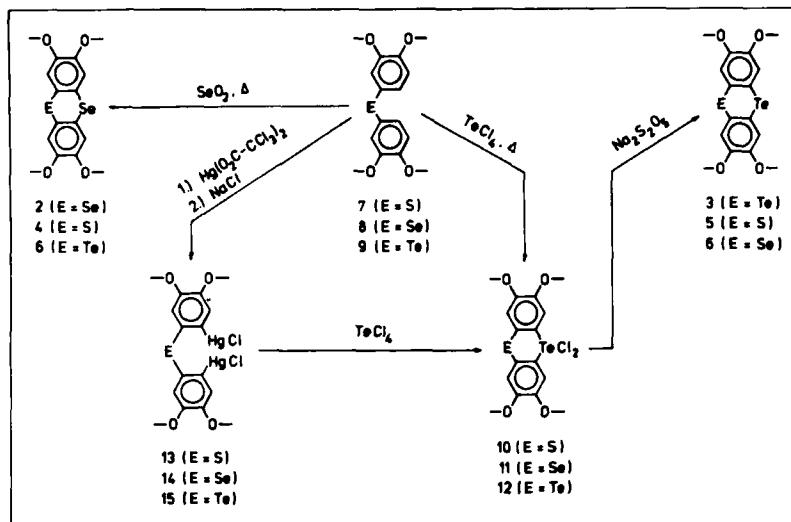
Ausgangsverbindung für die Synthese der Titelverbindungen ist das Bis(3,4-dimethoxyphenyl)sulfid (7). Das Thiaselenin 4 entsteht durch Schmelzen von 7 mit Selendioxid. Mercurierung von 7 und anschließende Reaktion mit Tellurtrachlorid führt über das Dichlorerivat 10 zum Thiatellurin 5. Die ¹H-NMR- und 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-Tetracyanochinodimethan mit 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren (1) und -selenanthren (2) näher untersucht und deren Strukturen bestimmt.² 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.

Aromaten mit elektronenschiebenden Substituenten sind genügend aktiviert, um durch elektrophilen Angriff von Selendioxid Arylselenenverbindungen bilden zu können. So konnten wir zeigen, daß die Einwirkung von Selendioxid auf 1,2-Dimethoxybenzol direkt zu 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren (2) führt.³ Vorausgesetzt, daß die Bildung von 2 schrittweise über Bis(3,4-dimethoxyphenyl)selenid (8) verläuft sollten mit anderen Bis(3,4-dimethoxyphenyl)chalkogeniden als Ausgangssubstanzen entsprechende Chalkogenaselenine dargestellt werden können (vgl. Reaktionsschema). In der Tat konnte durch Zusammenschmelzen von Bis(3,4-dimethoxyphenyl)sulfid (7)⁴ mit Selendioxid das 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiaselenin (4) in einer Ausbeute von ca. 40% gewonnen werden. Dagegen war es nicht möglich, ausgehend vom Bis(3,4-dimethoxyphenyl)tellurid (9) durch Reduktion von Bis(3,4-dimethoxyphenyl)tellurdichlorid⁵ mit Natriumdisulfat(III/V) erhalten zum entsprechenden Selenatellurin (6) zu gelangen, da sich das Tellurid unter den Reaktionsbedingungen zersetze.



REAKTIONSSCHEMA. Synthesewege zu 2,3,7,8-Tetramethoxydibeno-1,4-dichalkogeninen

Anstatt mit Selendioxid können aktivierte Aromaten auch mit Tellurtrichlorid elektrophil angegriffen werden, wobei je nach Reaktionsbedingungen Aryltellurtrichloride oder Diaryltellurdichloride entstehen.⁵ Daher wurde versucht, durch Einwirken von Tellurtetrachlorid auf die Bis(3,4-dimethoxyphenyl)chalkogenide 7-9 die entsprechenden 10,10-Dichlorchalkogenatellurine 10-12 darzustellen (s. Reaktionsschema). Trotz vielfacher Variation der Reaktionsbedingungen blieben alle diese Umsetzungen ohne Erfolg.

Da einerseits aktivierte Aromaten leicht mercuriert werden können⁶ und andererseits Arylquecksilberhalogenide mit Tellurtetrachlorid Arytellurverbindungen liefern,⁷ bestand noch die Möglichkeit, über die Mercurierungsprodukte 13-15 zu den 10,10-Dichlorchalkogenatellurinen 10-12 und damit auch zu den Chalkogenatellurinen 3, 5 und 6 zu kommen (s. Reaktionsschema). Es stellte sich

aber heraus, daß sich nur das Bis(3,4-dimethoxyphenyl)sulfid (**7**) mercurieren läßt, nicht aber das entsprechende Selenid **8**⁸ oder Tellurid **9**. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde die Mercurierung nach Huhn⁹ 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 Selendioxid (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 ($S = 104$, $Se = 117$, $Te = 137$, $Hg = 144 \text{ pm}^{10}$). 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 $^1\text{H-NMR}$ -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^+ 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^{12,13} und vor allem in der Eliminierung von CH_3 und CO bzw. von CH_2O bestehen (Tabelle II).

TABELLE I

$^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **4** und **5** sowie der Verbindungen **1** und **2** zum Vergleich.¹¹ (Bruker WP 80, Lösungsmittel CDCl_3 , interner Standard TMS)

	H_{arom} [ppm]	H_{aliph} [ppm]
1	7,03 (2 H)	3,88 (6 H)
2	7,28 (2 H)	3,92 (6 H)
4	7,13 (1 H) 7,10 (1 H)	3,86 (6 H)
5	7,30 (1 H) 7,26 (1 H)	3,87 (3 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)

TABELLE II (Fortsetzung)

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

EXPERIMENTELLES

1,2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiaselenin (4): 6,1 g (20 mmol) Bis(3,4-dimethoxyphenyl)sulfid (7)⁴ und 2,2 g (20 mmol) SeO₂ wurden miteinander verrieben, mit Wasser angeteigt und in einem offenen Rundkolben 48 Stdn auf 150°C erhitzt. Der Schmelzkuchen wurde dann mit Toluol erschöpfend extrahiert, die erhaltene Lösung mit 2 m Salzsäure gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und über Al₂O₃ (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.



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)¹¹ 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%).



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) TeCl_4 wurden in 100 ml Dioxan unter Röhren 20 Std. unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde zur Trockne eingedampft, mehrfach mit Eisessig ausgekocht und i. Vak. bei Raumtemperatur getrocknet. Die orangefarbene 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 Röhren 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 Na_2SO_4 über Al_2O_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. Bieganowski, W. Hinrichs, C. Schiffling 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).