

DARSTELLUNG UND REAKTIONEN VON LITHIUM-TRIPHENYLBLEI-SULFID, -SELENID UND -TELLURID

HERBERT SCHUMANN, KARL-FRIEDRICH THOM UND MAX SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg (Deutschland)

(Eingegangen den 14. Dezember 1964)

Über die Synthese von Lithium-triphenylzinn-chalkogeniden^{1,2} und Lithium-triphenylgermanium-chalkogeniden³ gelang uns vor kurzem die Darstellung einer grossen Anzahl symmetrischer und asymmetrischer Organometallchalkogenide des Typs $(C_6H_5)_3M-X-M'(C_6H_5)_3$. Auch einige Organoblei-chalkogenide konnten wir im Rahmen dieser Untersuchungen erstmals erhalten. An symmetrischen Verbindungen dieser Art ist bisher nur Bis(triphenylblei)-sulfid bekannt geworden⁴. Die Synthese von Bis(triphenylblei)-selenid und -tellurid sollte in einfacher Reaktion über eine Lithiumchlorid-Abspaltung aus Triphenylchlorplumban und Lithium-triphenylblei-selenid bzw. -tellurid möglich sein.

ABBAU VON SCHWEFEL, SELEN UND TELLUR MIT LITHIUM-TRIPHENYLPLUMBAN

Versetzt man eine Lösung von Lithium-triphenylplumban (I)⁵ in Tetrahydrofuran unter Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoffatmosphäre mit Schwefel im Verhältnis 1:1, dann löst sich dieser in kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung. Das Gemisch färbt sich orangerot. Der Coulourtest⁶ eignet sich nicht zur Kontrolle dieser Reaktion. Wie Gilman bereits festgestellt hatte⁵, gibt Michlers-Keton mit Organoblei-Alkali-Verbindungen keine Farbreaktion.

In Analogie zu den Reaktionen von Lithium-triphenylgerman und Lithium-triphenylstannan mit Schwefel, die nach zweistündiger Reaktionsdauer beendet waren, nehmen wir auch bei der Umsetzung von (I) mit Schwefel an, dass sich Lithium-triphenylblei-sulfid (II) über die Stufe von Lithium-triphenylblei-oktasulfid und stufenweisen Abbau dieser Verbindung mit überschüssigem (I) gebildet hat, nach der Summengleichung:



(II) wurde nicht in Substanz isoliert. Henry und Krebs⁷ konnten auf anderem Weg ein analoges $(C_6H_5)_3PbSNa$ isolieren; es zersetzt sich bereits oberhalb 30°.

Gilman und Mitarbb.⁸ fanden bei der Untersuchung von Metallierungsreaktionen mit Lithium-triphenylmetallverbindungen der 4. Hauptgruppe des Periodensystems an Fluoren in der Reihe der "Anionen" $(C_6H_5)_3Si^-$ $(C_6H_5)_3Ge^-$ $(C_6H_5)_3Sn^-$ $(C_6H_5)_3Pb^-$ eine abnehmende Protonenaffinität. Nach einer allgemeinen Regel wächst der nucleophile Charakter in einer Gruppe des Periodensystems im Gegensatz zur

Basizität mit zunehmendem Atomgewicht wegen der Zunahme der Polarisierbarkeit. Die leichtere Deformierbarkeit der äussersten Elektronenhülle gestattet eine leichtere Einstellung auf die Bedingungen eines stabilen Übergangszustandes, der für den nach einem S_N2 -Mechanismus ablaufenden nucleophilen Abbau von Schwefel, Selen und Tellur zu fordern ist. Danach sollte der Abbau von Chalkogenen mit (I) leichter verlaufen, als mit $(C_6H_5)_3SnLi$ und $(C_6H_5)_3GeLi$.

Ein Vergleich der Bindungsenergien in den Elementen, S-S (*ca.* 50 kcal/mol), Se-Se (*ca.* 44 kcal/mol) und Te-Te (*ca.* 33 kcal/mol) ergibt ausserdem, dass sich Tellur am besten von nucleophilen Agenzien abbauen lassen muss. Nachdem nun (I) bereits in der Lage ist, Schwefel nucleophil unter Bildung von (II) abzubauen, sollte die gleiche Reaktion mit Selen und Tellur noch leichter ablaufen.

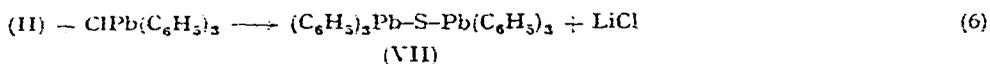
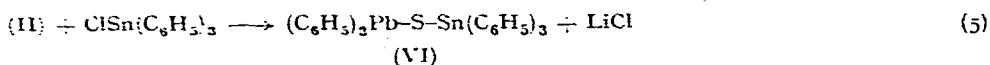
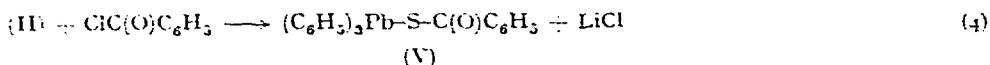
Wie aus diesen Überlegungen zu erwarten war, reagiert Selen und Tellur sehr leicht mit (I). Beim Eintragen äquimolarer Mengen in eine Tetrahydrofuranlösung von (I) färbt sich die Lösung unter Bildung von Lithium-triphenylblei-selenid (III) dunkelgrün und unter Bildung von Lithium-triphenylblei-tellurid (IV) schwarz.



Bei beiden neuen Verbindungen wurden nicht in Substanz isoliert. Schon nach kurzer Zeit schied sich beim Stehen der Lösungen, auch in inerte Atmosphäre, Selen, bzw. Tellur aus. Der Beweis für das Vorliegen von (II), (III) und (IV) wurde durch Umsetzung ihrer Lösungen mit Organometallhalogeniden geführt. Hierbei zeigte sich, dass die Lösungen von (III) und (IV) gute Ausgangsmaterialien für die Synthese von Organobleiseleniden und -telluriden darstellen.

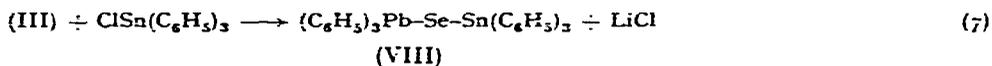
DARSTELLUNG VON ORGANOBLEISULFIDEN, -SELENIDEN UND -TELLURIDEN

Lösungen von (II) reagieren mit Benzoylchlorid, Triphenylchlorstannan und Triphenylchlorplumban unter Bildung von Triphenylblei-thiobenzoesäureester (V), Triphenylblei-triphenylzinn-sulfid (VI) und Bis(triphenylblei)-sulfid (VII).



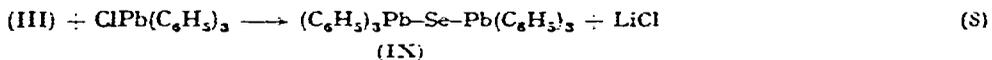
Die bereits früher beschriebenen Verbindungen (V)⁷, (VI)¹ und (VII)⁴ entstehen in guten Ausbeuten. Ihre Eigenschaften entsprechen den in der Literatur beschriebenen.

(III) eignet sich vorzüglich zur Synthese neuer Organobleiselenide. Nach:



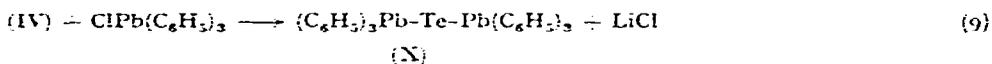
erhält man bei der Umsetzung von Triphenylchlorstannan mit einer Tetrahydrofuranlösung von (III) Triphenylzinn-triphenylblei-selenid (VIII) in guten Ausbeuten. Nach Umkristallisation aus Benzol/Hexan fällt es in Form weisser Kristalle an, die sich kurz oberhalb ihres Schmelzpunktes (137°) unter Selen-Abscheidung zersetzen.

Das symmetrische Bis(triphenylblei)-selenid (IX) bildet sich in 40% Ausbeute beim Zutropfen von Triphenylchlorplumban, gelöst in Tetrahydrofuran, zur Lösung von (III).



IX (Schmp. 101°) zersetzt sich bereits oberhalb 118° an feuchter Luft unter Bildung von Hexaphenyldiplumboxan und Selen. Bei Zimmertemperatur wird es selbst von kochendem Wasser, in dem es sich nicht löst, vermutlich wegen der geringen Benetzung, nicht angegriffen.

Voraussetzung zur Darstellung von Organoblei-telluriden ist, dass man eine frisch bereitete Lösung von (IV) in Tetrahydrofuran sofort mit Organometallhalogeniden umsetzt, um der Zersetzung von (IV) vorzubeugen. So gelingt es, beim Eintragen von Triphenylchlorplumban in eine Tetrahydrofuranlösung von (IV), Bis(triphenylblei)-tellurid (X) in Form leuchtend gelber Nadeln erstmals darzustellen.



(X) ist eine überraschend beständige Verbindung. Sie zersetzt sich zwar kurz oberhalb ihres Schmelzpunktes von 129° unter Tellurabscheidung, lässt sich aber bei Zimmertemperatur monatelang, auch an feuchter Luft, aufbewahren. Diese Tatsache überrascht um so mehr, als die Homologen Bis(triphenylgermanium)-tellurid und Bis(triphenylzinn)-tellurid bereits bei Gegenwart von Spuren von Luftfeuchtigkeit und Luftsauerstoff auch in der Kälte unter Tellurabscheidung zerfallen (Hydrolyse mit nachfolgender Oxydation).

Beim Vergleich der Stabilitäten der Organometallchalkogenide gegenüber hydrolytischer Spaltung, die nun durch Umsetzung von Lithium-triphenylgermanium-, -zinn- und -blei-chalkogeniden mit Organometallchloriden in grosser Vielfalt darstellbar sind, ergeben sich einige interessante Gesichtspunkte.

Die Si-O-Si-Bindung in Hexaphenyldisiloxan ist durch günstige Überlappung der freien p -Orbitale des Sauerstoffs mit den unaufgefüllten d -Niveaus des Siliciums ausserordentlich stabil. Si-S-Si wird bereits viel leichter hydrolytisch gespalten, wohl weil durch das grössere Schwefelatom nicht mehr so günstige Überlappungsmöglichkeiten gegeben sind. Genau umgekehrt liegen die Verhältnisse nun beim Vergleich von Ge-O-Ge mit Ge-S-Ge. Die Schwefelverbindung ist hier bedeutend stabiler als die Sauerstoffverbindung. Bei der weiteren Verfolgung dieser Reihe zeigt

TABELLE 1
 DARSTELLUNG VON ORGANOBLEI-CHALKOGENIDEN

$(C_6H_5)_3Pb.XLi$ m.Mol	Reaktions- partner g(m.Mol)	Kopplungsverbindung	Ausbeute g(%)	Schmp. °C	Umkristallisiert aus
$(C_6H_5)_3PbSLi$ 16	$C_6H_5C(O)Cl$ 2.18 (16)	$(C_6H_5)_3PbSC(O)C_6H_5$	5.4 (60)	92	Äthanol/Hexan
$(C_6H_5)_3PbSLi$ 16	$(C_6H_5)_3SnCl$ 5.97 (16)	$(C_6H_5)_3PbSSn(C_6H_5)_3$	6.1 (47)	137	Äthyläther
$(C_6H_5)_3PbSLi$ 16	$(C_6H_5)_3PbCl$ 7.35 (16)	$(C_6H_5)_3PbSPb(C_6H_5)_3$	8.2 (58)	139-140	Äthanol
$(C_6H_5)_3PbSeLi$ 16	$(C_6H_5)_3SnCl$ 5.97 (16)	$(C_6H_5)_3PbSeSn(C_6H_5)_3$	4.7 (35)	138	Benzol/Hexan
$(C_6H_5)_3PbSeLi$ 16	$(C_6H_5)_3PbCl$ 7.35 (16)	$(C_6H_5)_3PbSePb(C_6H_5)_3$	5.8 (40)	101	Benzol/Hexan
$(C_6H_5)_3PbTeLi$ 16	$(C_6H_5)_3PbCl$ 7.35 (16)	$(C_6H_5)_3PbTePb(C_6H_5)_3$	9.2 (60)	128-129	Benzol/Hexan

sich, dass Sn-Se-Sn und Pb-Te-Pb ebenfalls stabile Brückenbindungen ausbilden. Die homologen Verbindungen Ge-Se-Ge bzw. Sn-Te-Sn sind dagegen bedeutend instabiler. Extrem empfindlich ist Ge-Te-Ge.

Alle hier in Betracht zu ziehenden Verbindungen stellen Analoga der (ihrerseits den Äthern formal entsprechenden) Disiloxane dar. Eine Vergrößerung der Brückenatome führt zu einer drastischen Verminderung der Stabilität gegenüber Solvolyse. Vergrößert man aber gleichzeitig mit dem Brückenatom auch die Brückenkopfatome, so kommt man wieder zu unerwartet stabilen Molekülen. Die naheliegende Erklärung dieses, zumindest in seinem Ausmass, überraschenden Effektes durch günstige $p-d\pi$ -Bindungsanteile wie bei den Siloxanen wird wahrscheinlich zu primitiv sein. Wir versuchen, eine bessere Antwort auf diese Frage zu erarbeiten durch weiteres Studium der neuen Verbindungen, besonders auch ihrer interessanten IR-Spektren im Bereich von 250-4000 cm^{-1} , über die an anderer Stelle zusammenfassend berichtet werden soll.

 TABELLE 2
 ANALYSEN DER ORGANOBLEI-CHALKOGENIDE

Verbindung	C, % ber. (gef.)	H, % ber. (gef.)	S, % ber. (gef.)	Se, % ber. (gef.)	Te, % ber. (gef.)	Molgew. (osmom.) ber. (gef.)
$(C_6H_5)_3PbSC(O)C_6H_5$	52.16 (51.77)	3.50 (3.24)	5.57 (5.28)			575.72 (588.0)
$(C_6H_5)_3PbSSn(C_6H_5)_3$	52.69 (52.53)	3.69 (3.48)	3.91 (3.96)			820.62 (808.0)
$(C_6H_5)_3PbSPb(C_6H_5)_3$	47.56 (47.87)	3.33 (3.42)	3.53 (3.62)			909.13 (887.0)
$(C_6H_5)_3PbSeSn(C_6H_5)_3$	49.84 (50.72)	3.49 (3.69)		9.10 (8.80)		867.51 (835.0)
$(C_6H_5)_3PbSePb(C_6H_5)_3$	45.23 (45.65)	3.16 (3.34)		8.26 (8.05)		956.02 (934.0)
$(C_6H_5)_3PbTePb(C_6H_5)_3$	43.09 (43.24)	3.01 (3.00)			12.75 (12.30)	1004.67 (981.0)

EXPERIMENTELLES

(1) *Lithium-triphenylblei-sulfid, bzw. -selenid, bzw. -tellurid*

Triphenylchlorplumban (7.55 g, 16 mMol) werden in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und in Stickstoffatmosphäre zu einer gut gerührten Mischung von 0.62 g (80 mMol) geschnitzeltem Lithium mit 20 ml Tetrahydrofuran getropft. Die Reaktionsmischung erwärmt sich. Es entsteht nach 3-stdg. Rühren eine dunkelgrüne Lösung. Diese Lösung wird anschliessend in Stickstoffatmosphäre zur Entfernung von ausgeschiedenem Lithiumchlorid und überschüssigem Lithium über Glaswolle filtriert. Lithium-triphenylplumban wird nicht isoliert.

In diese erhaltene Lösung werden, ebenfalls wieder in Stickstoffatmosphäre, bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren 0.5 g (16 mMol) Schwefel, bzw. 1.22 g (16 mMol) rotes Selen, bzw. 2 g (16 mMol) Tellur eingetragen. Nach 2-stdg. Rühren verfärbt sich die Lösung im Falle des Schwefels orangerot, im Falle des Selens bleibt sie dunkelgrün und im Falle des Tellurs färbt sie sich tief schwarz. Eine Isolierung der Reaktionsprodukte wird nicht vorgenommen. Die erhaltenen Lösungen werden in dieser Form in die weiteren Reaktionen eingesetzt.

(2) *Umsetzungen der Lithiumtriphenylblei-chalkogenide mit Organometallhalogeniden bzw. Benzoylchlorid*

Die genau abgewogene, auf eingesetztes Chalkogen berechnete Menge der Organometallhalogenverbindung wird in 15 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und innerhalb 5 Min aus einem Tropftrichter zu einer gutgerührten Lösung des Lithiumtriphenylblei-chalkogenids gegeben. Nach 2-stdg. Rühren engt man die Lösung bei Raumtemperatur an der Ölpumpe ein und nimmt den verbleibenden öligen Rückstand in 100 ml trockenem Benzol auf. Dann wird unter Stickstoffüberdruck durch eine Umkehrfritte von ausgeschiedenem Lithiumhalogenid abfiltriert. Aus dem klaren Filtrat wird das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird zur Reinigung mehrmals umkristallisiert.

DANK

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie ebenso wie Herrn Prof. VAN DER KERK, Utrecht, für kostenlose Überlassung von Tetraphenylblei und der Farbwerke Hoechst AG., Werk Gendorf, für eine Spende von Triphenylchlorstannan.

ZUSAMMENFASSUNG

Lithium-triphenylplumban reagiert mit Schwefel, Selen und Tellur unter Bildung von $(C_6H_5)_3PbSLi$ (II) bzw. $(C_6H_5)_3PbSeLi$ (III) bzw. $(C_6H_5)_3PbTeLi$ (IV). (II) reagiert mit Benzoylchlorid, Triphenylchlorstannan und Triphenylchlorplumban zu $(C_6H_5)_3Pb-S-C(O)C_6H_5$, bzw. $(C_6H_5)_3Pb-S-Sn(C_6H_5)_3$, bzw. $(C_6H_5)_3Pb-S-Pb(C_6H_5)_3$. (III) liefert mit Triphenylchlorstannan und Triphenylchlorplumban $(C_6H_5)_3Pb-S-Sn(C_6H_5)_3$ bzw. $(C_6H_5)_3Pb-S-Pb(C_6H_5)_3$. Aus (IV) und Triphenylchlorplumban erhält man schliesslich $(C_6H_5)_3Pb-Te-Pb(C_6H_5)_3$. Die Eigenschaften dieser neuen Verbindungen und ihre Stabilitäten werden diskutiert.

SUMMARY

Triphenylplumbyllithium reacts with sulfur, selenium and tellurium, forming $(C_6H_5)_3PbSLi$ (II), $(C_6H_5)_3PbSeLi$ (III) and $(C_6H_5)_3PbTeLi$ (IV), respectively. With benzoyl chloride, triphenyltin chloride and triphenyllead chloride, (II) forms $(C_6H_5)_3Pb-S-C(O)C_6H_5$, $(C_6H_5)_3Pb-S-Sn(C_6H_5)_3$, and $(C_6H_5)_3Pb-S-Pb(C_6H_5)_3$, respectively. The reaction of (III) with triphenyltin chloride and triphenyllead chloride yields $(C_6H_5)_3Pb-Se-Sn(C_6H_5)_3$ and $(C_6H_5)_3Pb-Se-Pb(C_6H_5)_3$. From (IV) and triphenyllead chloride, $(C_6H_5)_3Pb-Te-Pb(C_6H_5)_3$ is formed. The properties of these new compounds and their stabilities are discussed.

LITERATUR

- 1 H. SCHUMANN, K.-F. THOM UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 167.
- 2 H. SCHUMANN, K.-F. THOM UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 361.
- 3 H. SCHUMANN, K.-F. THOM UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 22.
- 4 G. GRÜTTNER, *Ber.*, 51 (1918) 1303.
- 5 H. GILMAN, O. L. MARRS UND SEE-YUEN SIN, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 4232.
- 6 H. GILMAN UND F. SCHULZE, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 2002.
- 7 M. C. HENRY UND A. W. KREBS, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 225.
- 8 H. GILMAN, O. L. MARRS UND W. J. TREPKA, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 1260.

J. Organometal. Chem., 4 (1965) 28-33