

ZUR KENNTNIS EINIGER MONO- UND DITHIOKOHLENSÄURE- DERIVATE VON IVb-ELEMENTEN

MAX SCHMIDT, HERBERT SCHUMANN, FRANK GLINIECKI UND JAMES F. JAGGARD

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Februar 1969)

SUMMARY

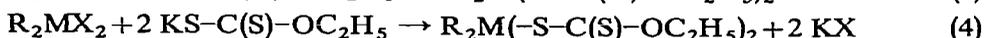
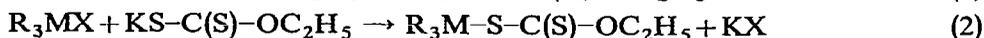
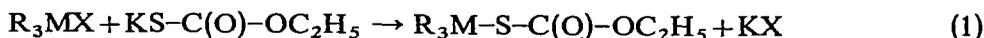
The reactions of potassium ethyl thiocarbonate and potassium ethylxanthate with triphenylgermanium, -tin and -lead chloride or the corresponding diphenylmetal dichlorides respectively lead to organometal-substituted derivatives of mono- and dithiocarbonates of the type $(C_6H_5)_3M-S-C(O)-OC_2H_5$, $(C_6H_5)_3M-S-C(S)-OC_2H_5$ and $(C_6H_5)_2M[S-C(S)-OC_2H_5]_2$ respectively. The IR spectra of the new compounds are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Kalium-äthylthiocarbonat und Kalium-xanthogenat reagieren mit Triphenylgermanium-, -zinn- und -blei-chlorid bzw. den entsprechenden Diphenylmetall-dichloriden unter Bildung von metallorganischen Derivaten der Mono- und Dithio-kohlensäure der Typen $(C_6H_5)_3M-S-C(O)-OC_2H_5$, $(C_6H_5)_3M-S-C(S)-OC_2H_5$ und $(C_6H_5)_2M[S-C(S)-OC_2H_5]_2$. Die Infrarot-Spektren der neuen Verbindungen werden diskutiert.

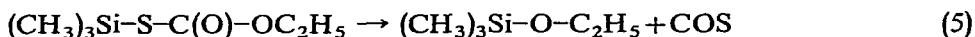
Im Rahmen unserer Studien an Thiokohlensäuren und ihren Halbestern (Vgl. z.B. Ref. 1) interessierten uns Synthese und Eigenschaften einiger S-Organoelement-IVb-Derivate des Mono- und Dithiokohlensäure-O-äthylesters. Als Vertreter dieser beiden Verbindungsklassen waren bisher, abgesehen von der kurzen Erwähnung solcher Derivate in Patentschriften², lediglich einige wenige Butylstannyl-dithiokohlensäureester³ durch Umsetzung von Butylstannyl-alkoxiden oder -oxiden mit Schwefelkohlenstoff dargestellt worden.

S-Organoelement-IVb-Derivate des Mono- und Dithiokohlensäure-O-äthyl-esters sollten prinzipiell auf den durch die folgenden allgemeinen Gleichungen wieder-gegebenen Wegen zugänglich sein:



(R = Alkyl- oder Arylrest; M = Si, Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br)

Dabei war zu erwarten, dass—sofern überhaupt Reaktion eintritt—die Beständigkeit der Element-IVb-Schwefel-Bindung und somit auch die des Reaktionsproduktes sowohl in der Reihenfolge $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn} < \text{Pb}^4$ als auch bei Ersatz von Alkylgruppen durch Arylreste zunimmt und demzufolge die Wahrscheinlichkeit für den Ablauf sekundärer Umlagerungs- oder Spaltungsreaktionen unter Ausbildung von Element-IVb-Sauerstoff-Bindungen im gleichen Masse abnimmt. Das Minimum an Beständigkeit sollte demnach das entsprechend Gl. (1) aus Trimethylchlorsilan und Kalium-äthylthiocarbonat zu erhaltende Produkt zeigen, das in der Tat bereits unter sehr milden Bedingungen nach Gl. (5) zu Trimethyläthoxysilan und Kohlenoxysulfid zer-



fällt. Mit aus diesem Grunde wurden die weiteren Untersuchungen mit phenylsubstituierten Element-IVb-Halogeniden durchgeführt, deren Umsetzungsprodukte eine grössere Beständigkeit zeigen sollten.

DERIVATE DES MONOTHIOKOHLensäURE-O-ÄTHYLESTERS

Nach Gl. (1) wurden jeweils äquimolare Mengen an Triphenylmetall-chlorid und Kalium-äthylthiocarbonat in wasserfreiem Äther unter Luftausschluss in Stickstoffatmosphäre umgesetzt. Dabei trat mit Triphenylchlorsilan und Triphenylchlorgerman selbst bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels keine Reaktion ein. Die Ausgangsprodukte wurden vielmehr unverändert zurückgewonnen. Dagegen konnte mit Triphenylzinn-chlorid in 67%iger Ausbeute das erwartete *S*-Triphenylzinn-*O*-äthylthiocarbonat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn-S-C(O)-OC}_2\text{H}_5$, in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 68° erhalten werden. Die Substanz ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich, wird von Wasser nicht benetzt und ist an Luft völlig beständig. Bei Verwendung von Triphenylblei-chlorid entstand ganz analog in 57%iger Ausbeute das ebenfalls luftstabile *S*-Triphenylblei-*O*-äthylthiocarbonat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-Pb-S-C(O)-OC}_2\text{H}_5$, vom Schmelzpunkt 74° .

Bei der Umsetzung von Diphenyldichlorgerman- bzw. Diphenylzinn-dichlorid mit Kalium-äthylthiocarbonat im Molverhältnis 1/2 konnten die nach Gl. (3) zu erwartenden Reaktionsprodukte nicht erhalten werden. Sie zerfallen unter Bildung schmieriger Polymerisate. Isolieren lässt sich dagegen *S*-Diphenylblei-bis(*O*-äthylthiocarbonat), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}[-\text{S-C(O)-OC}_2\text{H}_5]_2$, wenn auch nur in etwa 30%iger Ausbeute. Die kristalline, schwach hellbraun gefärbte Verbindung vom Schmelzpunkt 54° reagiert nicht mit Wasser, zersetzt sich aber nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur unter Dunkelfärbung.

DERIVATE DES DITHIOKOHLensäURE-O-ÄTHYLESTERS (XANTHOGENSÄURE)

S-Triphenylelement-IVb-*O*-äthylthiocarbonate sollten nach Gl. (2) durch Umsetzung von Kalium-xanthogenat mit den Triphenylelement-IVb-chloriden unter Verwendung von Äther als Lösungsmittel zugänglich sein. Es zeigte sich, dass Triphenylchlorsilan mit Kalium-xanthogenat ebenso wie mit Kaliumäthylthiocarbonat keine Reaktion eingeht. In recht guten Ausbeuten sind dagegen die folgenden hellgelb bis gelben, kristallinen Verbindungen zu erhalten: Triphenylgermanium-xanthogenat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge-S-C(S)-OC}_2\text{H}_5$ (Ausbeute 63%, Schmp. 71°); Triphenyl-

zinn-xanthogenat, $(C_6H_5)_3Sn-S-C(S)-OC_2H_5$ (Ausbeute 75%, Schmp. 54°); und Triphenylblei-xanthogenat, $(C_6H_5)_3Pb-S-C(S)-OC_2H_5$ (Ausbeute 73%, Schmp. 62°).

Aus Kaliumxanthogenat und Diphenylgermanium-dibromid, Diphenylzinn- bzw. -blei-dichlorid entstanden nach Gl. (4) die folgenden hellgelb bis gelbgefärbten kristallinen Xanthogensäurederivate: $(C_6H_5)_2Ge[-S-C(S)-OC_2H_5]_2$ (Ausbeute 65%, Schmp. 90°); $(C_6H_5)_2Sn[-S-C(S)-OC_2H_5]_2$ (Ausbeute 62%, Schmp. 86°) und $(C_6H_5)_2Pb[-S-C(S)-OC_2H_5]_2$ (Ausbeute 58%, Schmp. 112°).

Alle so dargestellten Organometallxanthogenate sind in Wasser unlöslich, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und bei Raumtemperatur an der Luft beständig.

INFRAROT-SPEKTREN

Von $(C_6H_5)_3Sn-S-C(O)-OC_2H_5$ (I), $(C_6H_5)_3Pb-S-C(O)-OC_2H_5$ (II), $(C_6H_5)_3Ge-S-C(S)-OC_2H_5$ (III), $(C_6H_5)_3Sn-S-C(S)-OC_2H_5$ (IV) und $(C_6H_5)_3Pb-S-C(S)-OC_2H_5$ (V) wurden die Infrarot-Spektren im Bereich zwischen 4000 und 270 cm^{-1} aufgenommen und, soweit möglich, zugeordnet (Perkin-Elmer 337 und 221 in Nujolsuspension kapillar zwischen CsBr-Scheiben). Eine relativ sichere Zuordnung der Schwingungsbanden derart kompliziert gebauter Moleküle ist nur dann möglich, wenn die Gesamtmoleküle in einzelne Baugruppen zerlegt und diese, grob angenähert, als voneinander unabhängig schwingend betrachtet werden. Als wesentlichen Bestandteil enthalten die Moleküle (I) und (II) die planare Einheit

$\begin{array}{c} O \\ || \\ -S-C-O- \end{array}$, (III), (IV) und (V) entsprechend $\begin{array}{c} S \\ || \\ -S-C-O- \end{array}$ der Lokalsymmetrie C_s . Für diese 4-Massenmolekülfragmente sind demnach im einzelnen die Schwingungen $\nu(C=X)$, $\pi(SCXO)$, $\nu(C-O)$, $\nu(C-S)$, $\delta(XCS)$ und $\delta(XCO)$ zu erwarten (X=O bzw. S). Für die beiden restlichen Molekülbausteine $(C_6H_5)_3M-S$ und C_2H_5-O müssen schliesslich noch die Banden $\nu(M-S)$, $\nu(C-O)$ sowie die inneren Schwingungen der Äthylgruppe und der Triphenylmetall-Gruppen auftreten.

Die aufgrund dieser Überlegungen für die Banden der Spektren von (I), (II), (III), (IV) und (V) jeweils getroffenen versuchsweisen Zuordnungen zeigt Tabelle 1. Neben den substituentenabhängigen und -unabhängigen Schwingungen der Phenylgruppen⁵, und den inneren Schwingungen des Äthylrestes konnten nur noch die Banden für $\nu(C=O)$, $\nu(C=S)$, $\nu(C-O-C)$, $\nu(C-S)$ und $\nu(Ge-S)$, $\nu(Sn-S)$ bzw. $\nu(Pb-S)$ aufgefunden werden. Die restlichen Banden sind in dem von unseren Messgeräten nicht erfassten längerwelligen Bereich unterhalb 270 cm^{-1} zu erwarten. Tabelle 1 zeigt, dass die $\nu(C=O)$ in den Spektren von (I) und (II) im erwarteten Bereich um 1650 cm^{-1} erscheint. Auch die in den Spektren von (III), (IV) und (V) der $\nu(C=S)$ zugeordneten Banden entsprechen in ihrer Lage denen in bereits vermessenen Xanthogenaten⁶. Im Bereich zwischen 1160 und 1230 erscheinen bei (I) und (II) zwei, bei (III), (IV) und (V) drei starke bis mittelstarke Banden, von denen eine der $\omega(CH_2)$ zuzuschreiben ist, während die anderen wohl als C-O-C-Valenzschwingungen aufzufassen sind, was durch die Zuordnungen von Hales *et al.*⁷ und Little *et al.*⁶ bestätigt wird. Für die C-S-Valenzschwingungen in derartigen Verbindungen werden in der Literatur verschiedene Frequenzen diskutiert. Während Jones *et al.*⁸ und Little *et al.*⁶ in Thio-

TABELLE I

ZUORDNUNG DER INFRAROTFREQUENZEN VON *S*-TRIPHENYLZINN-*O*-ÄTHYLTHIOCARBONAT (I), *S*-TRIPHENYLBLEI-*O*-ÄTHYLTHIOCARBONAT (II), TRIPHENYLGERMANIUM-XANTHOGENAT (III), TRIPHENYLZINN-XANTHOGENAT (IV) UND TRIPHENYLBLEI-XANTHOGENAT (V) IN CM⁻¹

st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter

Zuordnung	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
$\nu(\text{C-H})$	{ 3074 m 2914 s	3058 m 2985 m 2899 s	3067 m 3003 m	3058 m 3003 m	3049 m 2994 m
Komb. Schw.	{ 1969 s 1888 s 1824 s 1772 s	1953 s 1873 s 1808 s 1730 s	1969 s 1901 s 1832 s 1773 s	1961 s 1883 s 1818 s 1773 s	1957 s 1894 s 1812 s 1773 s
$\nu(\text{C=O})$	1669 st	1667 st			
$\nu(\text{C-C})$	{ 1487 m 1452 m	1570 m 1475 st 1460 m	1488 m 1460 s	1577 s 1479 m 1461 s	1572 m 1477 m 1452 s
Nujol, $\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1452 m	1431 st	1435 st	1431 st	1433 st
$\nu(\text{C-C}) \delta(\text{CH}_2)$	1388 m	1379 m	1393 m	1387 m	1385 m
Nujol $\delta_s(\text{CH}_3)$	{ 1362 m 1352 m 1341 s 1309 m	1359 s 1353 s 1328 m 1299 m	1362 Sch 1339 s 1312 m 1295 m	1357 m 1335 m 1307 m	1355 m 1330 m 1300 m 1290 Sch
$\beta(\text{C-H})$	{ 1271 s	1261 m	1269 s 1214 st	1259 Sch 1227 st	1259 Sch 1220 st
$\nu(\text{C-O-C})$	{ 1186 m 1163 m	1189 m 1160 st	1188 m 1160 m	1189 m 1159 s	1186 m 1160 m
$\omega(\text{CH}_2)$	{ 1155 st 1140 Sch 1117 m	1127 st 1110 Sch	1145 m 1130 m 1115 st	1149 s 1139 s 1111 s	1149 s 1131 Sch 1110 st
$\beta(\text{C-H})$	{ 1068 st	1059 m	1068 Sch 1042 st	1066 s 1043 st	1066 s 1040 st
$\nu(\text{C=S})$	{ 1026 Sch		1028 Sch	1020 m	1015 st
$\beta(\text{C-H})$	{ 1019 m	1015 st	1008 s		
$\rho(\text{CH}_3), \tau(\text{CH}_2)$	997 st	995 st	998 st	996 st	995 st
C_6H_5 Ring-Def.	991 Sch	988 Sch			985 Sch
$\gamma(\text{C-H})$	976 s	966 s	966 s	970 s	966 s
$\rho(\text{CH}_3)$	{ 919 s 860 s	909 s 866 s	924 s 860 s	912 s 861 s	912 s 860 s
$\gamma(\text{C-H})$	850 s	846 m	861 m	848 m	853 m
$\nu(\text{C-S})$	{ 733 st 729 Sch 697 st 674 Sch	805 s 743 Sch 725 st 692 st 677 m	739 st 735 Sch 697 st 677 m	815 s 733 st 729 Sch 697 st 674 Sch	813 s 730 st 725 Sch 693 st 677 Sch
$\gamma(\text{C-H})$	{ 668 s	668 Sch	668 Sch	668 s	668 s
C_6H_5	621 s	618 s	622 s	619 s	621 s
$\nu(\text{C-S})^2$	512 s	512 s			
?			481 m		
C_6H_5	{ 452 st 442 st	449 Sch 440 st	461 st	452 st 442 st	446 st 438 st
?			435 m	411 m	407 m

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Zuordnung	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
$\nu(\text{Ge-S})$			364 m		
$\nu(\text{Sn-S})$	378 st			347 st	
$\nu(\text{Pb-S})$		372 st			331 m
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{Ge})$			335 st		
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{Sn})$	267 m			262 st	

TABELLE 2

 ANSÄTZE UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG VON THIOKOHLENSÄUREDERIVATEN DER IVb-ELEMENTE^a

KSCXOEt (g) (mMole)	$\text{R}_{4-x}\text{MCl}_x$		Äther und Rührzeit ^b	Produkt		Analysen, gef. (ber.)			
	(g)	(mMole)		(g)	(%)	C(%)	H(%)	S(%)	Mol.-Gew.
KSCOOEt	Ph_3SiCl		50 ml						
1.09 6.8	2.0 6.8		48 h						
KSCOOEt	Ph_3GeCl		50 ml						
1.45 10	3.39 10		3 h						
KSCOOEt	Ph_3SnCl		100 ml	$\text{Ph}_3\text{SnSCOOEt}$		55.8	4.4	6.8 ^c	470
5.8 40	15.4 40		24 h	12.0 67		(55.4)	(4.4)	(7.0)	(455)
KSCOOEt	Ph_3PbCl		70 ml	$\text{Ph}_3\text{PbSCOOEt}$		46.7	3.7	5.7	537
2.9 20	9.5 20		30 h	6.03 57		(46.4)	(4.07)	(5.9)	(543)
KSCOOEt	Ph_3GeCl		100 ml	$\text{Ph}_3\text{GeSCSOEt}$		59.5	5.1	14.6	427
3.2 20	7.6 20		12 h	5.3 63		(59.3)	(4.7)	(15.07)	(425)
KSCSOEt	Ph_3SnCl		100 ml	$\text{Ph}_3\text{SnSCSOEt}$		54.0	4.2	13.5 ^d	461
6.4 40	15.4 40		24 h	14.4 76		(53.5)	(4.25)	(13.6)	(471)
KSCSOEt	Ph_3PbCl		50 ml	$\text{Ph}_3\text{PbSCSOEt}$		45.1	3.1	11.2	542
1.6 10	4.7 10		48 h	4.1 74		(45.1)	(3.6)	(11.4)	(559)
KSCOOEt	Ph_2PbCl_2		50 ml	$\text{Ph}_2\text{Pb(SCOOEt)}_2$		38.0	3.9	10.8	582
2.9 20	4.3 10		20 h	1.7 30		(37.8)	(3.5)	(11.2)	(571)
KSCSOEt	Ph_2GeBr_2		50 ml	$\text{Ph}_2\text{Ge(SCSOEt)}_2$		46.2	4.6	26.8	478
3.2 20	3.8 10		20 h	3.0 65		(46.1)	(4.3)	(27.3)	(469)
KSCSOEt	Ph_2SnCl_2		50 ml	$\text{Ph}_2\text{Sn(SCSOEt)}_2$		42.1	4.2	24.8 ^e	519
3.2 20	3.4 10		20 h	3.2 62		(42.0)	(3.9)	(24.9)	(515)
KSCSOEt	Ph_2PbCl_2		50 ml	$\text{Ph}_2\text{Pb(SCSOEt)}_2$		36.1	3.6	21.0	
3.2 20	4.3 10		24 h			(35.8)	(3.3)	(21.2)	(603)

^a Et = Äthyl; Ph = Phenyl. ^b Bei 25°. ^c Sn gef. 25.8%, ber. 26.1%. ^d Sn gef. 24.8%, ber. 25.2%. ^e Sn gef. 22.7%, ber. 23.1%.

carbonylchlorid und Xanthogenaten schwache Banden zwischen 700 und 880 cm^{-1} der $\nu(\text{C-S})$ zuordnen, gibt Bellamy⁹ einen Wert von ca. 600 cm^{-1} für die C-S-Valenzschwingung im $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2\text{C=O}$ an. Wir finden in allen 5 Verbindungen um 850 eine mittelstarke bis schwache Bande für die $\nu(\text{C-S})$. Ob nicht auch die schwachen Banden bei 512 cm^{-1} in den Spektren von (I) und (II) als C-S-Valenzschwingungen aufzufassen sind, können wir aber nicht mit Sicherheit ausschliessen.

Die Metall-Schwefel-Valenzschwingungen konnten wir in (III), (IV) und (V) erwartungsgemäss bei 364 cm^{-1} [$\nu(\text{Ge-S})$], 347 cm^{-1} [$\nu(\text{Sn-S})$] und 331 cm^{-1}

$[\nu(\text{Pb-S})]$ finden. In den Spektren von (I) und (II) treten jedoch jeweils nur eine starke Bande bei 378 bzw. 372 cm^{-1} auf, die für Sn-S bzw. Pb-S-Valenzschwingungen bei erstaunlich hohen Wellenzahlen liegen. Auch die Banden bei 435 (III), 411 (IV) und 407 (V) cm^{-1} in den Infrarot-Spektren der Xanthogenate werden sicherlich durch Schwingungsvorgänge verursacht, an denen die Triphenylmetall-Gruppen beteiligt sind. Für eine sichere Zuordnung dieser Frequenzen fehlt jedoch bisher noch das nötige Vergleichsmaterial.

EXPERIMENTELLES

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoffatmosphäre in einem Dreihalskolben (Tropftrichter, Rückflusskühler und Schutzgaseinlass, magnetisches Rühren) in trockenem Diäthyläther durchgeführt. Äquimolare Gemische der festen Ausgangsmaterialien wurden in Äther gerührt, danach wurden die unlöslichen Reaktionsprodukte unter Stickstoff abfiltriert; aus der klaren Lösung wurde der Äther unter Feuchtigkeitsausschluss im Vakuum abgezogen. Die danach zurückbleibenden Produkte wurden aus Diäthyläther umkristallisiert. Tabelle 2 gibt die nötigen Informationen für die Durchführung der Versuche.

DANK

Diese Untersuchungen wurden finanziell vom Verband der Chemischen Industrie unterstützt. Besonderer Dank schulden wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums an J. F. Jaggard.

LITERATUR

- 1 M. SCHMIDT, *Österr. Chemiker-Ztg.*, 64 (1963) 236; M. SCHMIDT UND F. GLINIECKI, *Naturwissenschaften*, 51 (1964) 12.
 - 2 *Britische Patente* 737,392, 740,397 und 806,535, *Deutsche Patente* 1,020,336 und 1,088,709, *US-Patente* 2,759,906 und 3,015,644.
 - 3 A. J. BLOODWORTH UND A. G. DAVIES, *Proc. Chem. Soc. (London)*, (1963) 315; *J. Chem. Soc.*, (1965) 5238; A. J. BLOODWORTH, A. G. DAVIES UND S. C. VASISHTHA, *J. Chem. Soc., C*, (1967) 1309; A. G. DAVIES, *Trans. New York Acad. Sci. II*, 26 (1964) 923; A. G. DAVIES UND P. G. HARRISON, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) P19.
 - 4 H. SCHUMANN UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 77, (1965) 1049.
 - 5 D. H. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.
 - 6 L. H. LITTLE, G. W. POLING UND J. LEJA, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 745.
 - 7 J. L. HALES, J. I. JONES UND W. KYNASTON, *J. Chem. Soc.*, (1967) 618.
 - 8 J. I. JONES, W. KYNASTON UND J. L. HALES, *J. Chem. Soc.* (1957) 614.
 - 9 L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London, 1954.
- J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 277–282