

## VERDRÄNGUNGSREAKTIONEN AN MONO- UND DITHIOKOHLEN- SÄUREDERIVATEN VON IVb-ELEMENTEN

MAX SCHMIDT UND JAMES F. JAGGARD

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 17. Februar 1969)

### SUMMARY

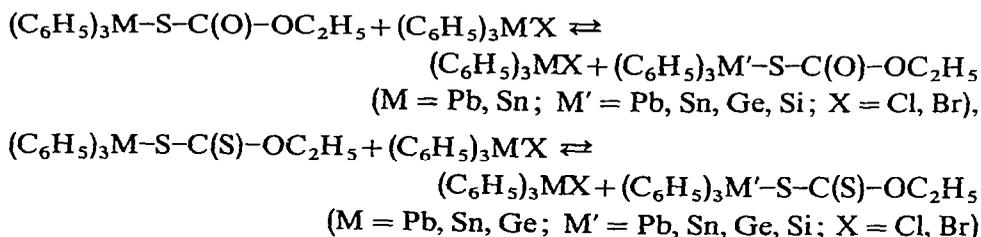
Studies of displacement reactions between mono- or dithiocarbonic acid derivatives of IVb elements revealed a preferred tendency of formation for compounds with tin-sulfur bonds.

### ZUSAMMENFASSUNG

Untersuchungen von Verdrängungsreaktionen zwischen Mono- bzw. Dithio-  
kohlen säurederivaten von IVb-Elementen haben gezeigt, dass von den denkbaren  
Verbindungen jeweils die mit einer Zinn-Schwefel-Bindung in den untersuchten  
Systemen die grösste Bildungstendenz aufweisen.

### ALLGEMEINES

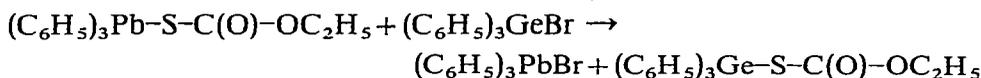
Im Zusammenhang mit dem Studium der Bindungsverhältnisse von IVb-  
Elementen am Schwefelatom des *O*-Äthylesters der Mono- und Dithio-  
kohlen säure<sup>1</sup> erschien es interessant zu untersuchen, ob und gegebenenfalls welche Verdrängungs-  
reaktionen sich an solchen Verbindungen durchführen lassen. Wir haben deshalb  
folgende Systeme untersucht:



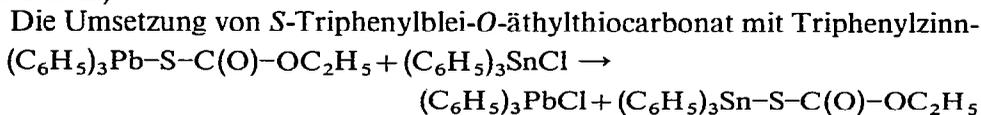
### VERDRÄNGUNGSREAKTIONEN AN MONOTHIOKOHLENSÄURE-DERIVATEN

Die Untersuchungen zur präparativen Darstellung der einschlägigen Verbindungen hatten bereits klar gezeigt, dass die Triphenylsilizium-Verbindung gar nicht entsteht und dass die Triphenylgermanium-Verbindung unter Normalbedingungen unbeständig ist. Über die relativen Beständigkeiten der Zinn- und Blei-Verbindung

geben sie jedoch keine Auskunft (die relativ geringen Ausbeuteunterschiede können durch Reaktionsbedingungen und Aufarbeitungsverfahren bedingt sein)<sup>1</sup>. Entsprechende Verdrängungsversuche haben nach unserer Meinung die Verhältnisse geklärt: *S*-Triphenylblei-*O*-äthylthiocarbonat reagiert nicht mit Triphenylchlorsilan; mit Triphenylgermanium-bromid erhielten wir 69% Triphenylblei-bromid und das bei



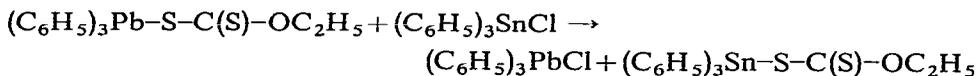
Raumtemperatur instabile *S*-Triphenylgermanium-*O*-äthylthiocarbonat. (Im IR-Spektrum der primär isolierten Verbindung verschwindet die Ge-S-Bande bei 25.7  $\mu$  beim Lagern bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage; zum Zerfall der Verbindung s. Ref. 2.)



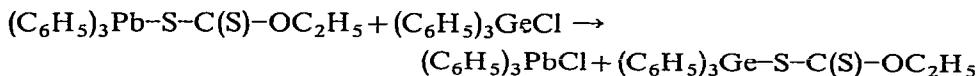
Nach diesen Untersuchungen weist in der Reihe der *S*-Triphenyl-IVb-element-*O*-äthylthiocarbonate die Zinn-Verbindung unter den von uns eingehaltenen Bedingungen eindeutig die grösste Stabilität auf.

#### VERDRÄNGUNGSREAKTIONEN AN DITHIOKOHLENSÄUREDERIVATEN

In Gegensatz zu den entsprechenden Monothiokohlensäurederivaten ist bei den Dithiokohlensäurederivaten auch noch die Germaniumverbindung beständig und isolierbar. Die relative Stabilität der einzelnen Glieder sollte wieder durch Verdrängungsreaktionen festgestellt werden. Bei der Reaktion von Triphenylblei-äthylxanthogenat mit Triphenylzinnchlorid erhielten wir 83% Triphenylbleichlorid. Auch



mit Triphenylgermaniumchlorid entstand das entsprechende Bleichlorid in gleich



hoher Ausbeute. Dagegen war unter vergleichbaren Bedingungen zwischen Triphenylblei-äthylxanthogenat und Triphenylchlorsilan keine Reaktion zu erzwingen. Die Ausgangsmaterialien wurden unverändert zurückgewonnen.

Erwartungsgemäss reagieren auch Triphenylzinn-äthylxanthogenat und Triphenylbleichlorid nicht miteinander. Mit Triphenylgermaniumchlorid erhielten wir

dagegen ein noch nicht endgültig aufgeklärtes Reaktionsgemisch, in welchen sich IR-spektroskopisch sowohl Ge-S- als auch Sn-S-Bindungen nachweisen lassen.

#### EXPERIMENTELLES

Es wurden jeweils äquimolare Mengen der beiden Reaktionspartner unter Schutzgasatmosphäre in Äther magnetisch gerührt (Raumtemperatur). Ätherunlösliche Produkte wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre abgesaugt, die löslichen Stoffe durch vorsichtiges Eindampfen der Lösungen im Vakuum und gegebenenfalls durch Umkristallisieren isoliert und gereinigt. Die Produkte wurden durch Schmelzpunktsvergleiche, Mischschmelzpunkte und IR-Spektren<sup>1</sup> identifiziert. Es wurden jeweils ~2 mMol Substanz in 20 ml Äther umgesetzt.

#### DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Gewährung eines Forschungsstipendiums an J. F. Jaggard zu grossem Dank verpflichtet.

#### LITERATUR

- 1 M. SCHMIDT, H. SCHUMANN, F. GLINIECKI UND J. F. JAGGARD, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 277.
- 2 M. SCHMIDT UND J. F. JAGGARD, noch unveröffentlicht.

*J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 283-285