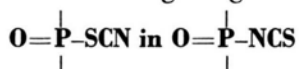
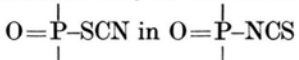


Inhibitor-Effekt von BF_3 auf die Umlagerung von



Inhibitory Effect of BF_3 on the Rearrangement of



J. MICHALSKI, A. ŁOPUSINSKI, W. J. STEC
Polish Academy of Sciences, Centre of Molecular
and Macromolecular Studies, Lodz, Polen

und
E. FLUCK

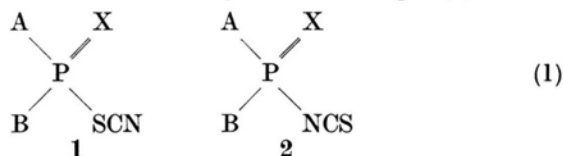
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **31b**, 1431–1433 [1976];
eingegangen am 9. Juni/6. August 1976)

Phosphorus Thiocyanides, Phosphorus
Isothiocyanides, Rearrangement Reaction

The rapid conversion of phosphorus thiocyanates into isothiocyanates is caused by nucleophilic reagents. Thiocyanate structures can be stabilized by adding BF_3 . The mechanisms of conversion and stabilization are discussed.

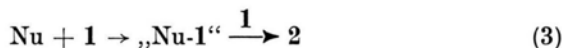
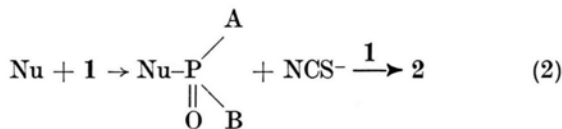
Vor kurzem konnten wir über die erste erfolgreiche Synthese von Thiocyan-Verbindungen des Phosphors berichten^{1,2}. Es handelte sich dabei um Verbindungen vom Typ **1** (A, B = alkyl, aryl, alkoxyl; X = O), z. B. $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{SCN}$, Diorganylphosphorthiocyanatidate. Eine wichtige und zugleich störende Eigenschaft der Vertreter dieser Verbindungsklasse besteht in der leichten Umlagerung in die isomeren Isothiocyan-Verbindungen (**2**).



Obwohl gezeigt werden konnte, daß die Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen A und B, wie z. B. A = *tert*-butyl, B = phenyl, und der Übergang von der Phosphoryl- zur Thiophosphorylgruppe, die Thiocyanato-Struktur (**1**) stabilisieren³, ist nach den Befunden unserer neueren Untersuchungen die Gegenwart nucleophiler, katalytisch wirkender Reagentien Nu für die rasche Umlagerung von **1** in **2** ursächlich. Sie haben die Abgabe von

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. FLUCK, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80.

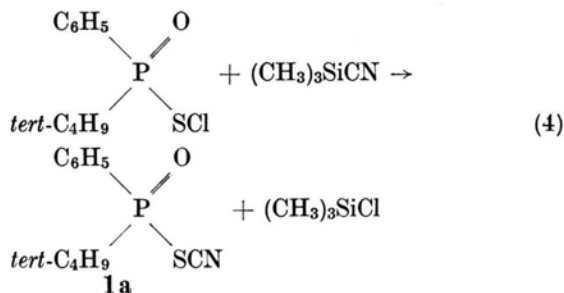
Thiocyanat-Ionen aus **1** (Gl. (2)) zur Folge oder aktivieren den intermolekularen Angriff von **1** durch „nucleophil aktiviertes **1**“ (Gl. 3)⁴.



Die Wirkungsweise des nucleophilen Agens Nu hängt von seinen chemischen Eigenschaften ab. Wasser und/oder freie Anionen scheinen die Umlagerung nach Gl. (2) zu bewirken, während Triäthylamin oder Trimethylphosphit das Molekül **1** wahrscheinlich nach Gl. (3) aktivieren. Die Natur dieser Aktivierung ist im einzelnen nicht geklärt. Sie könnte jedoch mit einer Erhöhung der Elektronendichte des endständigen Stickstoffatoms in „Nu-1“ zusammenhängen.

Ein weiterer Hinweis auf die Richtigkeit unserer Interpretation des Umlagerungsmechanismus $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2}$ wurde aus der Untersuchung der Wirkung von Lewis-Säuren wie BF_3 auf die Stabilität der Verbindungen des Typs **1** erhalten. Dabei konnten zwei Effekte von BF_3 auf **1** beobachtet werden: 1. die Desaktivierung von Spuren nucleophiler Reagentien im Reaktionsmedium (Spuren von Wasser usw.), 2. die Stabilisierung der Thiocyanat-Struktur durch Komplexierung von BF_3 mit Elektronendonorenzentren des Moleküls **1**.

Als Modellverbindung für die Untersuchungen wurde *tert*-Butylphenylphosphinthiocyanatidat (**1a**; A = C_6H_5 , B = *tert*- C_4H_9 ; X = O) gewählt. Die Verbindung wurde durch Umsetzung von *tert*-Butylphenyloxophosphinylsulfenylchlorid mit Trimethylsilylcyanid² als kristalline Verbindung erhalten, die in evakuierten, abgeschmolzenen Ampullen ohne Umlagerung oder Zersetzung einige Wochen aufbewahrt werden kann:



Löst man **1a** jedoch in Methylenchlorid (35–45-proz. Lösung), so lagert sie sich in die isomere Isothiocyanatverbindung **2a** (A = *tert*- C_4H_9 , B = C_6H_5 ; X = O) um. Auch bei Verwendung von trockenem Methylenchlorid, und wenn alle Operationen im Trockenkasten ausgeführt wurden, war die Umlagerung bei 35 °C nach 12 Stunden vollkommen.

signal bei $-73,0$ ppm, während ein neues Signal bei $-86,0$ ppm auftritt (Abb. 1b). Nach 6 Wochen zeigte die Reaktionsmischung im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen keine Veränderung im NMR-Spektrum.

b) Die mit überschüssigem BF_3 behandelte Lösung von **1a** in CH_2Cl_2 wird bei $0-5^\circ\text{C}$ im Vakuum vom Lösungsmittel und überschüssigem BF_3 befreit. Der zurückbleibende farblose kristalline Festkörper schmilzt bei $56-65^\circ\text{C}$ (unter Zersetzung). Die Ausbeute beträgt $3,0$ g, d. i. 100% d. Th. Die ^{31}P -NMR- und IR-Spektren sind in Abb. 1c gezeigt.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BF}_3\text{NOPS}$

Ber. C 43,02 H 4,60 N 4,56,
Gef. C 42,2 H 5,3 N 4,0.

c) *tert*-Butylphenylphosphinothiocyanatidat, (**1a**) ($2,4$ g, $0,001$ mol), das in CH_2Cl_2 (15 ml) gelöst ist, unterliegt beim Aufbewahren bei 35°C der Isomerisierung in **2a**. Nach 12 Std. ist das Resonanzsignal von **1a** bei $-73,0$ ppm vollkommen verschwunden, während das für **2a** charakteristische Resonanzsignal bei $-39,0$ ppm² auftritt.

Reaktion von **1a** mit HCl: a) In eine Lösung von $1,5$ g ($0,0062$ mol) **1a** in $1,5$ ml CH_2Cl_2 wird trockenes HCl eingeleitet. Es tritt eine exotherme Reaktion ein. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird nur ein Resonanzsignal bei $-71,5$ ppm beobachtet. Das IR-Spektrum weist keine Absorptionsbanden auf, die der SCN- oder NCS-Gruppe zugeordnet werden könnten. $\nu(\text{PO})$ $1230-1150$ cm^{-1} (breit, stark) ist für den Komplex von *tert*-Butylphenylphosphinochloridat mit HCl (**3**) charakteristisch. Dreistündiges Evakuieren der Probe bei 35°C Badtemperatur und $0,5$ mmHg läßt $1,07$ g *tert*-Butylphenylphosphinochloridat (niedrig schmelzender Festkörper, Siedepunkt $84-88^\circ\text{C}/1,5$ mmHg, $n_D^{23} = 1,5382$, $\delta(^{31}\text{P})$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = -69,4$ ppm) zurück, das mit einer Probe identisch war, die durch Umsetzung von Phenyl-dichlorphosphin mit *tert*-Butylchlorid in Gegenwart von AlCl_3 nach CROFTS und PARKER⁵ hergestellt worden war. Im ^1H -NMR-Spektrum wurden die

folgenden chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten beobachtet: $\delta(\text{tert-C}_4\text{H}_9) = 1,2$ ppm (d, 9 H), $^3J(\text{HP}) = 18$ Hz, $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7,5-7,8$ ppm (m, 5 H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OPCl}$

Ber. C 55,44 H 6,51 P 14,30,
Gef. C 55,9 H 6,3 P 14,1.

b) Eine Lösung von 2 g ($0,0083$ mol) **2a** in $1,5$ ml CH_2Cl_2 wird in einem NMR-Röhrchen unter den gleichen Bedingungen wie unter a) beschrieben mit trockenem HCl behandelt. Es wird eine exotherme Reaktion beobachtet. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung tritt ein Resonanzsignal bei $-48,0$ ppm auf. Das IR-Spektrum zeigt Absorptionsbanden bei $\nu(\text{PO})$ $1220-1170$ cm^{-1} (breit, stark) und $\nu(\text{NCS})$ 2000 cm^{-1} (breit, stark). Danach wird die Probe in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit überschüssigem (2 ml) Triäthylamin versetzt. Ausgefallenes $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$ wird abfiltriert. Die ^{31}P -NMR- und IR-Spektren zeigen, daß unverändertes **2a** vorliegt. Nach Entfernung des Lösungsmittels konnte $1,8$ g (90%) **2a** isoliert werden [$\delta(^{31}\text{P}) = -39,0$ ppm²].

c) In die Lösung von $2,4$ g ($0,01$ mol) **1a** in 20 ml CH_2Cl_2 wurde einige Minuten lang ein über P_4O_{10} getrockneter Strom von HCl eingeleitet. Die Gewichtszunahme der Probe entsprach einer Konzentration von $4,8$ Gew.-% HCl. Das IR-Spektrum der Probe zeigt unmittelbar nach der Herstellung Absorptionsbanden bei 2160 cm^{-1} für die SCN-Gruppe und bei 1180 cm^{-1} für die Gruppierung $\equiv\text{PO} \cdot \text{HCl}$. Nach 6 -stündigem Stehen bei Raumtemperatur ist die erste Absorptionsbande verschwunden. Eine neue Absorptionsbande bei 2000 cm^{-1} (breit, stark), die für die NCS-Gruppe charakteristisch ist, zeigt die Umwandlung von **1a** in **2a** an.

Der eine von uns (A. L.) dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Stipendiums zu einem einjährigen Aufenthalt am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart.

¹ A. ŁOPUSINSKI und J. MICHALSKI, *Angew. Chem.* **84**, 896 [1972].

² A. ŁOPUSINSKI, J. MICHALSKI und W. J. STEC, *Angew. Chem.* **87**, 134 [1975].

³ J. MICHALSKI, Vortrag auf dem Annual Meeting der Chemical Society of Japan, Tokyo, März 1975.

⁴ A. ŁOPUSINSKI, J. MICHALSKI und W. J. STEC, *Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim.* **23**, 235 [1965].

⁵ P. C. CROFTS und D. M. PARKER, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 322.