

## EIN NEUER SYNTHESWEG FÜR PHENYLISONITRILDICHLORIDVERBINDUNGEN

DR. HEINZ BÖHLAND\*

(Közlésre érkezt: 1971. december 15.)

Wechselwirkungen von  $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$  oder  $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$  mit Phenylisothiocyanat führen in geeigneten Kohlenwasserstoffen, wie Hexan oder Heptan, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit zunächst zur Spaltung der  $\mu$ -Cl-Gruppen und der Formierung des entsprechenden löslichen 1:1-Komplexes  $[\text{MoCl}_5 \leftarrow \text{SCNC}_6\text{H}_5]$  bzw.  $[\text{TaCl}_5 \leftarrow \text{SCNC}_6\text{H}_5]$  (I). Eine Bindungsisomerisierung zu der jeweiligen Metall-N-Thiocyanatverbindung  $[\text{MCl}_5 \leftarrow \text{NCSC}_6\text{H}_5]$  (II) ( $\text{M} = \text{Mo}$  oder  $\text{Ta}$ ) wird nicht festgestellt. Die Verbindung I unterliegt jedoch einer weiteren Umwandlung unter Spaltung der Thiocyanatgruppe, Bildung von sulfidischem Schwefel und Phenylisonitrildichlorid. Bei den Umsetzungen von Molybdän(V)- oder Tantal(V)chlorid mit Phenylisothiocyanat im Molverhältnis 1:1 in siedendem Hexan oder Heptan wird quantitativ die Verbindung  $[\text{MScCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NCCl}_2]$  (III) erhalten ( $\text{M} = \text{Mo}$  bzw.  $\text{Ta}$ ). Substanztyp I ist höchstens unter milden Versuchsbedingungen und in Lösung existenzfähig, während die jeweilige Verbindung III in den verwendeten Kohlenwasserstoffen schwerlöslich ist und leicht abgetrennt werden kann. Die präparative Reindarstellung der Verbindungen des Typs I oder II gelang nicht. Der sulfidische Schwefel in den Präparaten des Typs III ist mit Hilfe der üblichen analytisch-chemischen Methoden leicht nachweisbar.

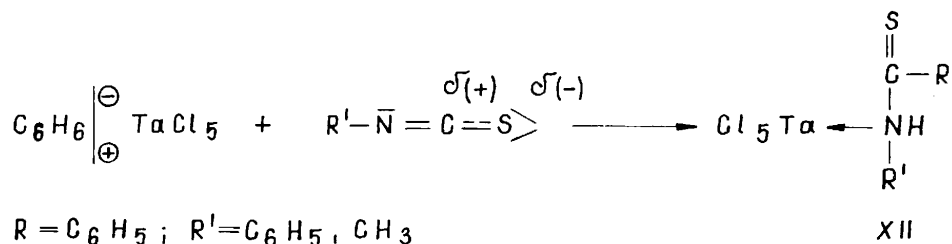
Die Spaltung der Thiocyanatgruppe läßt sich spektroskopisch am Verschwinden der intensiven  $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ -Bande im Bereich  $1990\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$  und das Erscheinen der  $\nu(\text{C} = \text{N})$ -Bande in den IR-Absorptionsspektren der Reaktionsprodukte sowie durch chemische Methoden verfolgen. Die Reaktion beginnt mit dem nucleophilen Angriff des Thiocyanatschwefels am Molybdän(V) bzw. Tantal(V) bei gleichzeitigem nucleophilen Angriff von Chlor am positivierten C-Atom der NCS-Gruppe (IV) unter Bruch der C-S-Bindung und Knüpfung von C-Cl-Bindungen. Über einen cyclischen Übergangszustand (V) entstehen sowohl Phenylisonitrildichlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCCl}_2$  als auch  $\text{MScCl}_3$ , die den 1:1-Donator-Akzeptor-Komplex des Typs III. bilden. Reaktionsfolge:

\*A szerző az erfurti Dr. Theodor Neubauer Pedagógiai Főiskola tanára.



Thermische Behandlung von III führt zu einer Gewichts­differenz, die der Bildung von polymeren Tantal(V)- bzw. Molybdän(V)sulfidtrichlorid entspricht. Untersuchungsbedingungen: Versuchsdauer zwei Stunden, Vakuum 2 Torr, Temperatur 80° C.

Reaktionen von Tantal(V)chlorid mit Phenylisothiocyanat (Umsetzungsverhältnis 1:1) führen in Benzol nicht zu der Verbindung des Typs III, sondern über eine Friedel-Crafts-Acylierung zum N-Phenylthioben­zoesäureamid und dessen 1:1-Komplex mit Tantal(V)chlorid, XII, gemäß nachstehendem Schema:



Die Friedel-Crafts-Acylierung tritt als Konkurrenzreaktion zur Bildung von Phenylisonitrildichlorid auf und dominiert im Falle des Phenyl­vertreterers. Die NH-Gruppe in Verbindung XII läßt sich IR-spektroskopisch leicht nachweisen, während die Amid-I- und Amid-II-Bande der —C(=S)—N-Gruppe im Bereich 1300 bis 1100  $\text{cm}^{-1}$  und 1550 bis 1460  $\text{cm}^{-1}$  wegen Schwingungen der Phenylgruppe nicht sicher zugeordnet werden können. Es werden Absorptionsbanden bei 1455 bis 1475  $\text{cm}^{-1}$  und 1495  $\text{cm}^{-1}$  sowie bei 1208 bis 1225  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Versuche zur Um­setzung von Phenylisothiocyanat mit Tantal(V)chlorid im geänderten Mol­verhältnis (untersucht wurden die Molverhältnisse 2:1 und 3:1) führten ebenfalls zu der verunreinigten Verbindung XII.

### Zusammenfassung

Ein neuer Syntheseweg für Phenylisonitrildichloridverbindungen geht aus vom Phenylisothiocyanat und Molybdän(V)- bzw. Tantal(V)chlorid. Durch nucleophile Spaltung der NCS-Gruppe und Schwefeltransfer zum Koordinationszentrum Mo(V) oder Ta(V) entsteht Phenylisonitrildichlorid und  $\text{MoSCl}_3$  bzw.  $\text{TaSCl}_3$ , die einen 1:1-Komplex bilden. In Benzol führt die Umsetzung von  $\text{TaCl}_5$  mit Phenylisothiocyanat dagegen über Friedel-Crafts-Acylierung zum N-Phenylthioben­zoesäureamid-Komplex des Tantal(V)chlorids.

A FENIL-IZONITRIL-DIKLORID-VEGYÜLETEK SZINTÉZISÉNEK  
ÚJ ÚTJA

*Dr. Heinz Böhland*

A fenil-izonitril-diklorid-vegyületek szintézisének új útja a fenil-izotiocianáttól és a molibdén(V)-, illetve tantál(V)-kloridból indul ki. Az NCS-csoport nukleofil hasadása és a kénnek a Mo(V) vagy Ta(V) koordinációs központhoz való átvitele révén fenil-izonitril-diklorid és MoSCl<sub>3</sub>, illetve TaSCl<sub>3</sub> keletkezik, amelyek 1:1 komplexet képeznek. Benzolban azonban a TaCl<sub>5</sub>-nek fenil-izotiocianáttal való reakciója Friedel-Crafts-acilezés révén a tantál(V)-kloridnak N-fenil-tiobenzolsav-amid komplexéhez vezet.