EIN NEUER SYNTHESEWEG FÜR PHENYLISONITRILDICHLORIDVERBINDUNGEN

DR. HEINZ BÖHLAND*

(Közlésre érkezett: 1971. december 15.)

Wechselwirkungen von Mo₂Cl₁₀ oder Ta₂Cl₁₀ mit Phenylisothiocyanat führen in geeigneten Kohlenwasserstoffen, wie Hexan oder Heptan, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit zunächst zur Spaltung der μ-Cl-Gruppen und der Formierung des entsprechenden löslichen 1:1-Komplexes $[MoCl_5 \leftarrow SCNC_6H_5]$ bzw. $[TaCl_5 \leftarrow SCNC_6H_5]$ (I). Eine Bindungsisomerisierung zu der jeweiligen Metall-N-Thiocyanatverbindung $[MCl_5 \leftarrow NCSC_6H_5]$ (II) (M = Mo oder 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 [MSCl₃·C₆H₅NCCl₂] (III) erhalten (M = Mo bzw. 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 ν (C \equiv N)-Bande im Bereich 1990—2100 cm $^{-1}$ und das Erscheinen der ν (C \equiv 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 $C_6H_5NCCl_2$ als auch MSCl $_3$, die den 1:1-Donator-Akzeptor-Komplex des Typs III. bilden. Reaktionsfolge:

^{*}A szerző az erfurti Dr. Theodor Neubauer Pedagógiai Főiskola tanára.

$$R - \overline{N} = C = \overline{S}$$

$$Cl - TaCl_{3}$$

$$R - \overline{N} = C = S$$

$$Cl - TaCl_{3}$$

$$R - \overline{N} = C = S$$

$$Cl - TaCl_{3}$$

$$R - \overline{N} = C = S$$

$$Cl - TaCl_{3}$$

$$R - \overline{N} = CCl_{2}$$

$$Cl - TaCl_{3}$$

$$R - \overline{N} = CCl_{2}$$

Für die analoge Molybdän(V)verbindung ist der entsprechende Reaktionsablauf zu diskutieren. Die einzelnen Reaktionsschritte und die Bildung der Verbindungen des Typs III werden durch die Resultate von Veresterungsversuchen mit dem jeweiligen Reaktionsprodukt experimentell bestätigt.

Phenylisonitrildichlorid (VI) bildet leicht die entsprechenden Ester VII und VIII. Der N-substituierte Iminokohlensäureester wird durch partielle Verseifung unter Abspaltung der Iminogruppe in die korrespondierenden Kohlensäureester IX, X und XI überführt:

Die Identität der entsandenen Kohlensäureester konnte gaschromatographisch durch Zugabe von authentischen Präparaten (frisch hergestellt und frisch destilliert) sichergestellt werden.

 $R' = CH_3, C_2H_5$

VIII

Messungen der Elektrolytleitfähigkeit an Lösungen der Tantal(V)-verbindung (verschiedene Konzentrationsbereiche!) in Nitrobenzol bestätigen das Vorliegen eines Nichtelektrolyten. So wurde beispielsweise für eine 10^{−5}-molare Lösung bei 25° C Λ c zu 2,47 Mol^{−1} Ohm^{−1} cm² ermittelt. Bei Metathesis-Reaktionen ist in Verbindungen des Typs III nur ein Halogen-Thiocyanat-Austausch von drei Cl-Atomen unter milden Versuchsbedingungen möglich.

VII

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:

$$C_{6}H_{6} \stackrel{\Theta}{|} T\alpha Cl_{5} + R'-\overline{N} = C = S > ------- Cl_{5}T\alpha - NH$$

$$R = C_{6}H_{5}; R' = C_{6}H_{5}, CH_{3}$$

$$XII$$

Die Friedel-Crafts-Acylierung tritt als Konkurrenzreaktion zur Bildung von Phenylisonitrildichlorid auf und dominiert im Falle des Penylvertreters. 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 cm⁻¹ und 1550 bis 1460 cm⁻¹ wegen Schwingungen der Phenylgruppe nicht sicher zugeordnet werden können. Es werden Absorptionsbanden bei 1455 bis 1475 cm⁻¹ und 1495 cm⁻¹ sowie bei 1208 bis 1225 cm⁻¹ beobachtet. Versuche zur Umsetzung von Phenylisothiocyanat mit Tantal(V)chlorid im geänderten Molverhältnis (umtersucht 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 MoSCl₃ bzw. TaSCl₃, die einen 1:1-Komplex bilden. In Benzol führt die Umsetzung von TaCl₅ 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-izotio-cianátból 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 $_3$, illetve TaSCl $_3$ keletkezik, amelyek 1:1 komplexet képeznek. Benzolban azonban a TaCl $_5$ -nek fenil-izotiocianáttal való reakciója Friedel-Crafts-acilezés révén a tantál(V)-kloridnak N-fenil-tiobenzolsav-amid komplexéhez vezet.