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 Thiocyano-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

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 **1** → **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*-Butylphenylphosphinothiocyanatidat (**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.

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

Der Verlauf der Umlagerung wurde mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die chemische Verschiebung von **1a** beträgt $\delta = -73,0$ ppm, die von **2a** $\delta = -39,0$ ppm, jeweils bezogen auf 85-proz. H_3PO_4 als äußeren Standard (negative Vorzeichen bedeuten, daß die Resonanz bei niedrigeren Feldstärken als die des Standards auftritt).

Wurde jedoch eine gleich konzentrierte Lösung einer frischen Probe von **1a** in Methylenchlorid mit überschüssigem BF_3 behandelt, so trat eine exotherme Reaktion ein. Im ^{31}P -NMR-Spektrum verschwindet das Signal bei $\delta = -73,0$ ppm, während bei $\delta = -86,0$ ppm ein neues Signal erscheint. Nach 6 Wochen war das Spektrum der gleichen Probe unverändert. Da das Resonanzsignal einer äquimolaren Mischung von **2a** und BF_3 bei $\delta = -46,0$ ppm auftritt, kann das Signal bei $\delta = -86,0$ ppm als charakteristisch für den Komplex zwischen **1a** und BF_3 angesehen werden. Der stabilisierende Effekt

von BF_3 auf die OPSCN-Struktur ist offensichtlich, da sich **1a**, gelöst in Methylenchlorid, in Abwesenheit von BF_3 innerhalb von 12 Stunden vollständig in **2a** umlagert.

Um weiteren Aufschluß über die Art der Wechselwirkungen zwischen **1a** und BF_3 zu erhalten, wurden überschüssiges BF_3 und Methylenchlorid aus der Reaktionsmischung entfernt. Es konnte eine kristalline Verbindung mit dem Schmelzpunkt $56-65^\circ\text{C}$ (unter Zersetzung) isoliert werden. Die Elementaranalyse zeigte, daß es sich um einen 1:1-Komplex handelt, der bei Raumtemperatur etwa 2 Wochen stabil ist. Versetzt man die Lösung des Komplexes mit der äquimolaren Menge Triäthylamin, so wird die sofortige Umlagerung in **2a** ausgelöst. Das IR-Spektrum legt nahe, daß BF_3 mit **1a** über das Sauerstoffatom der Phosphorylgruppe in Wechselwirkung tritt. Die Frequenz der P-O-Valenzschwingungen beträgt in **1a** 1220 cm^{-1} , in **1a**· BF_3 1150 cm^{-1} . Die Absorption der SCN-Gruppe ist wenig verändert (s. Abb. 1).

Obwohl eine erhöhte Stabilität der OPSCN-Struktur erreicht worden ist, nehmen wir an, daß BF_3 als Fänger für nucleophile Species wirkt und hauptsächlich dieser Effekt für die in Gegenwart von überschüssigem BF_3 ausbleibende Umlagerung von **1a** in **2a** verantwortlich ist.

Die Sättigung der Lösung von **1a** mit Chlorwasserstoff hat die Spaltung der P-S-Bindung zur Folge, während die Behandlung

der isomeren Verbindung **2a** mit HCl unter gleichen Bedingungen keine Spaltung der P-N-Bindung verursacht.

Die chemische Verschiebung von **3** beträgt $\delta(^{31}\text{P}) = -71,5$ ppm. Überschreitet die Konzentration von HCl in der Reaktionsmischung jedoch nicht den Wert von 5%, so tritt keine Spaltung der P-S-Bindung ein. Das IR-Spektrum der Lösung legt nahe, daß das Sauerstoffatom der Phosphorylgruppe protoniert wird. Während die P-O-Frequenz in **1a** 1220 cm^{-1} beträgt, ist sie im protonierten **1a** auf 1180 cm^{-1} erniedrigt. Die Protonierung der Phosphorylgruppe verhindert jedoch nicht die Umlagerung von **1a** in **2a**.

Experimenteller Teil

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Lösungsmittel und handelsüblichen Reagentien wurden destilliert und nach üblichen Methoden getrocknet. Die ^1H -NMR-Spektren wurden bei 60 MHz mit einem JEOL C-60 H-Spektrometer aufgenommen, das mit einem Hetero-Spin-Entkoppler JNH-SD-HC ausgestattet war. TMS wurde als innerer Standard verwendet. Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit dem gleichen Instrument bei 24,3 MHz aufgenommen. Äußerer Standard war 80-proz. H_3PO_4 . Positive chemische Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren bedeuten, daß das Resonanzsignal relativ zum Standard nach höheren, in den ^1H -NMR-Spektren nach niedrigeren Feldstärken verschoben ist. Die IR-Spektren wurden in Nujol-Verreibung oder als Kapillarfilm mit einem Perkin-Elmer-257-Spektrographen aufgezeichnet.

Reaktion von **1a** mit überschüssigem BF_3 : a) In eine Lösung von 2,4 g (0,01 mol) **1a** in 15 ml CH_2Cl_2 wird mittels H_2SO_4 getrocknetes BF_3 eingeleitet bis keine Absorption mehr erfolgt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum verschwindet das ursprüngliche Resonanz-

Abb. 1. ^{31}P -NMR- und IR-Spektrum der Reaktionsprodukte von **1a** mit BF_3 : a) **1a**; b) **1a** und überschüssiges BF_3 ; c) **1a**· BF_3 (1:1), Schmelzpunkt $56-65^\circ\text{C}$ (Zers.).

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. $\nu(\text{PO})$ $1230-1150\text{ cm}^{-1}$ (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 $\nu(\text{PO})$ $1220-1170\text{ cm}^{-1}$ (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.