

äthylester und geringen Mengen zahlreicher nicht identifizierter Produkte. Die Strukturen der Verbindungen (2) wurden durch Elementaranalyse und IR-Spektroskopie bewiesen.

Leber^[2], der den thermischen Zerfall von (2), R = C₆H₅, untersuchte, fand etwas Diphenylharnstoff, erkannte aber offensichtlich die Isothiocyanate nicht. Einen Zerfall der Verbindungen (2) zurück zu (1) und Isocyanat, den er in CH₂Cl₂ beobachtete, fanden wir unter unseren Bedingungen nicht. Die Alkyl derivative (2) sind thermisch weniger stabil als die aromatisch substituierten Verbindungen. So zerfällt (2), R = Butyl, bereits bei 50 °C, während bei (2), R = Phenyl, der Zerfall erst bei ungefähr 70 °C deutlich wird. Bei Zimmertemperatur sind die Verbindungen (2) stabil.

Wir haben den Zerfall von (2) für die Umwandlung von Isocyanaten in die entsprechenden Isothiocyanate im präparativen Maßstab ausgenutzt und in den meisten Fällen Ausbeuten zwischen 50 und 75% erhalten.



R	Fp [°C]	(2), n _D ²⁵	(2), Ausb. [%]	RNCS, Ausb. [%]
C ₂ H ₅ —	flüssig	1,5125	98,5	57
iso-C ₃ H ₇ —	70,5—71,5		98	68,5
n-C ₄ H ₉ —	flüssig		97	73,5
—(CH ₂) ₆ —	65—66		97	31
OCN—(CH ₂) ₆ —	flüssig		94,5	—
C ₆ H ₅ —	56		95	69,5
m-CH ₃ —C ₆ H ₄ —	45—46		99	61
o-Cl—C ₆ H ₄ —	flüssig	1,5815	100	44
p-Cl—C ₆ H ₄ —	69—70		74	54
3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ —	76—77		96	73,5
m-NO ₂ —C ₆ H ₄ —	80—81		85,5	48
4-Methyl-1,3-phenylen	116—117		100	70,5

Synthesebeispiel:

Zu 60 g (0,604 Mol) n-Butylisocyanat werden unter Rühren 112,8 g (0,604 Mol) Dithiophosphorsäure-O,O'-diäthylester getropft. Dabei hält man die Temperatur mit einem Kühlbad auf 20 bis 25 °C. Nach Beendigung der Reaktion erhitzt man den gebildeten S-Butylcarbamoyl-dithiophosphorsäure-O,O'-diäthylester (ein strohfarbendes Öl) 2 Stunden auf 125 bis 130 °C. Nach dem Abkühlen läßt man einige Stunden stehen, dekantiert die obere Schicht, extrahiert sie mit Eiswasser, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat und destilliert über eine 90-cm-Drehbandkolonne. Ausbeute: 51 g n-Butylisothiocyanat.

Eingegangen am 6. Juni 1966 [Z 260]

[1] Unter den von Pudovik et al. beschriebenen Bedingungen erhielten wir nicht das N-Phenylderivat, sondern sofort seine Zerfallsprodukte. A. N. Pudovik u. A. V. Kuznetsova, Z. obšč. Chim. 25, 1369 (1955); Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1955, Bd. 12/2, S. 689, 823—824.

[2] J. P. Leber, Helv. chim. Acta 49, 607 (1966).

Zur Stereochemie von Pentaarylverbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons

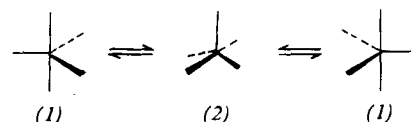
Von Dr. D. Hellwinkel

Institut für organische Chemie der Universität Heidelberg

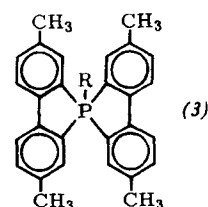
Penta-p-tolyl-phosphoran, -arsen und -antimon, die nach der Tosylimin-Methode^[1] synthetisiert wurden, geben bei Raumtemperatur im ¹H-NMR-Spektrum (CS₂-Lösungen) lediglich ein Methylprotonensignal bei δ = 2,15; 2,27 bzw. 2,24 ppm. Im Spektrum des Penta-p-tolyl-phosphorans bleibt das Singulett der Methylgruppe selbst beim Abkühlen auf -60 °C unverändert^[2]. Die damit dokumentierte Gleichwertigkeit der fünf Tolyreste kann weder mit der — für das

kristalline Pentaphenyl-phosphoran^[3] bewiesenen — trigonal-bipyramidalen Struktur (1), noch mit der — im festen Pentaphenyl-antimon^[4] vorliegenden — tetragonal-pyramidalen Struktur (2) vereinbart werden, da in beiden Strukturtypen je zwei unterschiedliche Ligandenpositionen vorhanden sind.

Die Meßergebnisse werden aber verständlich, wenn man annimmt, daß die pentakoordinierten Moleküle in Lösung rasch zwischen den Strukturen (1) und (2) wechseln, wodurch unterschiedliche Ligandenpositionen gemittelt werden^[5].



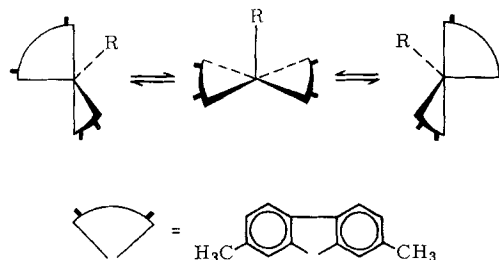
Weitergehende Aussagen sind in der Reihe spirocyclischer Phosphorane des Typs (3)^[6] möglich, deren bei Raumtemperatur in CS₂ aufgenommene ¹H-NMR-Spektren je nach Größe der Reste R charakteristische Variationen der Methylprotonenresonanzen aufweisen.



R	Phenyl	2-Naphthyl	2-Biphenyl	1-Naphthyl	9-Anthryl
Signalstruktur	scharf	scharf	verwaschen [a]	scharf	scharf
Zahl der Signale	1	1	—	2	2
δ [ppm]	2,14	2,09	1,85—2,35	1,97/2,08	1,87/2,10

[a] Bei -60 °C Aufspaltung in vier Singulets!

Auch hier findet demnach ein schneller intramolekularer Positionenaustausch statt, der mit zunehmendem Raumbedarf der Reste R langsamer wird, bis schließlich — beim 1-Naphthyl- und 9-Anthryl-Derivat — die trigonal-bipyramidalen Strukturen eine so große Lebensdauer erreichen, daß im ¹H-NMR-Spektrum zwei diskrete Methylsignale — axialen und äquatorialen Anordnungen der Methylgruppen entsprechend — auftreten können. Die tetragonal-pyramidalen Konformationen haben bei Spirophosphoranen wahrscheinlich nur den Charakter von Übergangszuständen^[6].



Verschiedene identische Methylpositionen.

Eingegangen am 6. Juni 1966 [Z 258]

[1] G. Wittig u. D. Hellwinkel, Angew. Chem. 74, 76 (1962); Chem. Ber. 97, 769 (1964).

[2] Auch Pentamethyl-antimon liefert bis hinab zu -100 °C nur ein Methylprotonensignal: E. L. Muettetries, W. Mahler, R. Schmutzler u. K. J. Packer, Inorg. Chem. 3, 1302 (1964).

[3] P. J. Wheatly, J. chem. Soc. (London) 1964, 2206.

[4] P. J. Wheatly, J. chem. Soc. (London) 1964, 3718.

[5] Analoge Verhältnisse liegen beim Phosphorpentafluorid sowie bei Fluorophosphoranen vom Typ RPF₄ vor: R. Schmutzler, Angew. Chem. 77, 530 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 496 (1965).

[6] D. Hellwinkel, Habilitationsschrift, Universität Heidelberg, 1966.