

REAKTION AROMATISCHER CYANSÄUREESTER MIT
TRIÄTHYLPHOSPHIT¹⁾

K. Pilgram und F. Korte

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m. b. H.

Schloß Birlinghoven - Siegburg

(Received 26 November 1965)

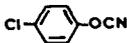
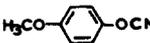
Kürzlich berichteten wir über die Reaktion aromatischer Thiocyan- säureester mit Trialkylphosphiten, in deren Verlauf die Bildung von O,O-Di- alkyl-S-aryl-thiophosphaten und Alkyl-aryl-thioäthern beobachtet wurde²⁾. Wir haben die Reaktion auf die seit kurzem leicht zugänglichen Ester der Cyansäure^{3,4)} ausgedehnt und dabei gefunden, daß diese sich bereits unter- halb 20°C in stark exothermer Reaktion mit Triäthylphosphit im molaren Verhältnis 1 : 1 vollständig unter Bildung von Diäthyl-aryl-phosphat, Aryl- äthyl-äther, Diäthyl-cyanophosphat, Propionitril und Äthylisonitril umsetzen (Toluol als Lösungsmittel), während für die Reaktionen der analogen Aryl- thiocyanate mit Triäthylphosphit im gleichen Lösungsmittel mehrstündiges Erhitzen auf 110°C erforderlich ist.

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurde gaschromato- graphisch ermittelt (Tabelle 1). Es ist hervorzuheben, daß sich Diäthyl-cyano- phosphat einer quantitativen Bestimmung auf diese Weise entzieht, da es an- scheinend thermisch nicht genügend beständig ist.

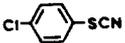
Deutlicher als bei den Cyanaten (Tab. 1) läßt sich bei den analogen

Thiocyanaten (Tab. 2) klar eine Abhängigkeit erkennen zwischen dem Anteil an gebildetem Phosphat (Thiophosphat) bzw. Äther (Thioäther) und der Säurestärke des dem Cyanat (Thiocyanat) zugrunde liegenden Phenols (Thiophenols): Ganz allgemein nimmt mit steigender Acidität des Phenols (Thiophenols) der Anteil an Phosphat (Thiophosphat) ab, der an Äther (Thioäther) entsprechend zu.

Tab. 1: Reaktion von Arylcyanaten, ArOCN, mit Triäthylphosphit, (RO)₃P

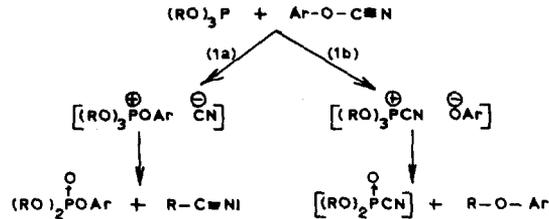
Arylcyanat Ar-O-C≡N	pK von Ar ^a -OH ⁵⁾	Reaktionsprodukte (Zusammensetzung in %)			
		(RO) ₂ P(O)OAr	R-O-Ar	R-C≡N	R-N=C
	9.42	82	18	82	18
	9.98	84	16	84	16
	10.20	85	15	84	16
	10.25	85	15	83	17

Tab. 2: Reaktion von Arylthiocyanaten, ArSCN, mit Triäthylphosphit, (RO)₃P

Arylthiocyanat Ar-S-C≡N	pK von Ar ^a -SH ⁶⁾	Reaktionsprodukt (Zusammensetzung in %)	
		(RO) ₂ P(O)SAr	R-S-Ar
	7.06	79.4	20.6
	7.78	87.9	12.1
	8.07	91.8	8.2

Analog der Reaktion aromatischer Thiocyanate mit Trialkylphosphiten²⁾ wird angenommen, daß der Phosphatbildung ein nukleophiler Angriff des Phosphits auf das Sauerstoffatom der OCN-Gruppe (1a), der Ätherbildung

dagegen ein Angriff am C-Atom der OCN-Gruppe (1b) vorausgeht. Für die Reaktion (1a) ist ebensowenig wie für (1b) zu erwarten, daß die intermediären "Quasi-Phosphonium"-Zwischenprodukte stabil sind, sondern vielmehr im Sinne einer Aruzov-Reaktion nach erfolgter Spaltung einer Esterbindung die Endprodukte liefern.



Referenzen

- 1) Nachdem diese Untersuchung abgeschlossen und als Manuskript vorlag, erhielten wir Kenntnis einer Arbeit von D. Martin und A. Weise, die unabhängig von uns dieselbe Reaktion bearbeitet haben, und deren Ergebnisse sich im großen und ganzen mit den unseren decken. Auf Wunsch der obengenannten Autoren teilen wir unsere Befunde erst jetzt mit.
- 2) K. Pilgram und D.D. Phillips, J. org. Chemistry 30, 2388 (1965)
- 3) D. Martin, Chem. Ber. 97, 2689 (1964)
- 4) E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. 97, 3012 (1964)
- 5) F.G. Bordwell und G.D. Cooper, J. Amer. chem. Soc. 74, 1058 (1952)
- 6) G. Schwarzenbach und E. Rudin, Helv. chim. Acta 22, 360 (1939).