

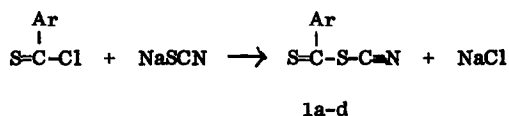
THIOAROYL-THIOCYANATE UND -ISOTHIOCYANATE

J. Goerdeler und W. Teller

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 15 February 1972; received in UK for publication 6 March 1972)

Aroyl-thiocyanate sind sehr instabile Verbindungen, die sich schon bei niedriger Temperatur rasch verändern. Das trifft für die Thioaroyl-thiocyanate nur eingeschränkt zu. Es gelang uns nämlich, zwei von ihnen in Substanz zu isolieren, zwei weitere eindeutig in Lösung nachzuweisen:

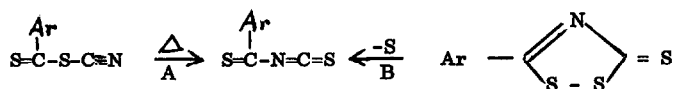


1	a	b	c	d
Ar	C ₆ H ₅	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂

Herstellung von 1a: Zu 3,25g (0,04 Mol) NaSCN in 180 ml trockenem Essigester wird unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 6,27g (0,04 Mol) mehrfach destilliertem Thiobenzoylchlorid in 20 ml Essigester im Verlauf von 2 Minuten bei Raumtemperatur schnell zutropft (Trübung). Nach weiteren 90 Minuten wird vom NaCl abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. bei 0° verdampft und der farbige Rückstand in 100 ml kaltem abs. Äther aufgenommen. Nach Filtrieren und Einengen des Filtrats i. Vak. (0°) bis zur beginnenden Kristallisation läßt man das Gemisch bei -50 bis -70° einige Zeit stehen, filtriert das Kristallinat bei -70° in geschlossener Apparatur ab und saugt es trocken. Ausbeute 5,88g (82%). Die Kristalle sind bei -18°, verschlossen aufbewahrt, wochenlang haltbar. Bei Raumtemperatur zersetzen sie sich allmählich zu einer schwarzbraunen Masse. - 1a ist in den meisten Lösungsmitteln außer Petroläther gut löslich; in polaren tritt schnell Zersetzung unter Braunfärbung ein.

Die Herstellung von 1c erfolgt analog 1a aus 7,39g (0,04 Mol) reinem 2,6-Dimethyl-thiobenzoylchlorid. Die Reaktion wird jedoch bei 0° geföhrt, nach Beendigung des Zutropfens belöhst man das Gemisch nur 10 Minuten bei 0° und arbeitet dann bei niedrigerer Temperatur wie beschrieben auf. Ausbeute 5,64g (68%). Die Kristalle sind unterhalb -20° einige Tage haltbar; bei Raumtemperatur nur 0,5-2 Stunden (es entsteht Isothiocyanat 2c).

Die Thiocyanate 1 lagern sich in Lösung in die entsprechenden Thioaroyl-isothiocyanate 2 um. Die notwendige Temperatur und das Ausmaß von Nebenreaktionen hängen stark von der Art des Arylrestes ab. Die gleichen Isothiocyanate lassen sich auch aus 1,2,4-Dithiazol-thionen durch Schwefelabspaltung mit Triphenylphosphin gewinnen:



2a-d (Bedeutung von a-d wie bei 1)

Tab. Thioaroyl-thiocyanate und -isothiocyanate

Vbdg.	Charakteristik	Fp.	(SCN)-Bande (cm ⁻¹)	UV-Maxima (nm)
1a	Hellrote Kristalle	50-52°	2165 (CHCl ₃)	306(log ε 4, 2); 530(2, 0)
1b	+)	-	2180 (Ä. -acet.)	-
1c	Rotviolette Kristalle	54-55°	2155 (CHCl ₃)	322(4, 0); 530(1, 8)
1d	+)	-	2150 (CHCl ₃)	-
2a	+)	-	1980-2000 (Ä. -ac.)	-
2b	Dunkelviolettes Öl	-	1980-2000 (Ä. -ac.)	-
2c	Permanganatfarbenes Öl	0°	1930-2060 (CHCl ₃)	325(4, 1); 545(2, 0)
2d	Permanganatfarbenes Öl	5°	1940-2060 (CHCl ₃)	327(4, 1); 550 (1, 8)

+) Nur in Lösung erhalten

2a und d wurden nach Methoden A und B,

2b und c nach A hergestellt.