

ULRICH SCHMIDT, EKKEHARD HEYMANN und  
KARLHEINZ KABITZKE

Notiz zur verbesserten Darstellung von Thioncarbonsäureestern  
und deren Überführung in 1.2.3-Thiodiazole

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.  
(Eingegangen am 20. Dezember 1962)

Thionester sind aus freien Imidsäureestern und Schwefelwasserstoff leicht zugänglich<sup>1-3</sup>. Bei längerer Reaktionsdauer tritt dabei jedoch Sekundärreaktion des Thionesters mit dem gebildeten Ammoniak zum Thioamid ein<sup>1</sup>. Diese Komplikation sowie das unbequeme Arbeiten mit den empfindlichen freien Imidsäureestern läßt sich vermeiden, wenn man die rohen Imidsäureester-hydrochloride in Pyridin einsetzt. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt Ammoniumchlorid aus, wodurch sich Folgereaktionen mit dem entstehenden Thionester vermeiden lassen.

Wir fanden, daß sich Diazomethan bei Methanolkatalyse in 1.3-Dipolarer Addition<sup>4</sup> an Thionester addiert. Aromatisierung unter Alkoholabspaltung ergibt in guter Ausbeute 1.2.3-Thiodiazole.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Thionessigsäure-äthylester*: In 9 g *Acetimidsäure-äthylester-hydrochlorid* + 50 ccm Pyridin wird 9 Stdn. unter Rühren  $H_2S$  eingeleitet. Man gießt in 150 ccm halbkonz. Salzsäure + 100 g Eis, nimmt das Öl in Äther auf und erhält nach dem Trocknen ( $CaCl_2$ ) beim Destillieren 5.4 g (71 % d. Th.) *Thionessigsäure-äthylester* vom Sdp. 108–110° (Lit.<sup>1</sup>): 105–110°. Amid, Schmp. 114–115° (Lit.<sup>5</sup>): 115–116°.

*Thionbenzoesäure-äthylester*: Analog erhält man aus 75 g *Benzimidsäure-äthylester-hydrochlorid* in 150 ccm Pyridin 52 g (78 % d. Th.) *Thionbenzoesäure-äthylester* vom Sdp.<sub>10</sub> 111–114° (Lit.<sup>6</sup>): Sdp.<sub>11</sub> 112–120°. Amid, Schmp. 116–117° (Lit.<sup>7</sup>): 115–116°.

*5-Methyl-1.2.3-thiodiazol*: Eine äther. *Diazomethanlösung* (150 ccm) aus 15 g Nitrosomethylharnstoff wird mit 50 ccm Methanol und 13 g *Thionessigsäure-äthylester* 15 Stdn. im Dunkeln stehengelassen. Man dampft den Äther ab und destilliert den Rückstand i. Vak. Ausb. 6.2 g (52 % d. Th.). Sdp.<sub>10</sub> 60–63°. Nach wiederholter sorgfältiger Destillation Sdp.<sub>10</sub> 61–62° (Lit.<sup>8</sup>): Sdp.<sub>34</sub> 88–89°.

*5-Phenyl-1.2.3-thiodiazol*: Analog erhält man aus 10 g *Thionbenzoesäure-äthylester* 6 g *5-Phenyl-1.2.3-thiodiazol* (62 % d. Th.) vom Sdp.<sub>0.1</sub> 100–110°. Beim Anreiben mit Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 48–50°. Nach Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 53° (Lit.<sup>8</sup>): Schmp. 53–53.5°.

<sup>1</sup> M. MATSUI, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. 1, 285 [1908]; C. 1909 II, 423.

<sup>2</sup> Y. SAKURADA, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A 9, 237 [1926]; C. 1926 II, 1273; 10, 67 [1926], C. 1927 I, 1300.

<sup>3</sup> M. DELÉPINE, Bull. Soc. chim. France [4] 9, 904 [1911]; C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 153, 279 [1911]; Ann. Chimie [8] 25, 556 [1911].

<sup>4</sup> 1.3-Dipolare Additionen an C=S-Bindungen wurden schon beobachtet: Addition von Nitrilimin an Schwefelkohlenstoff, R. HUISGEN, G. WALLBILICH und M. SEIDEL, in „10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie“, S. 84, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1960; Addition von Azid an Dithionester zu Thiotriazolen, W. KIRMSE, Chem. Ber. 93, 2353 [1960].

<sup>5</sup> K. KINDLER und F. FINNDORF, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1080 [1921].

<sup>6</sup> H. GILMAN, J. ROBINSON und N. J. BEABER, J. Amer. chem. Soc. 48, 2717 [1926].

<sup>7</sup> S. GABRIEL und PH. HEYMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 158 [1890].

<sup>8</sup> L. WOLFF, H. KOPITZSCH und A. HALL, Liebigs Ann. Chem. 333, 15 [1904].