

DIETER MARTIN

Cyansäureester, I¹⁾

Darstellung von Cyansäure-arylestern durch Thermolyse von Thiatriazolen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 6. Mai 1964)

Bei der Umsetzung von Thiokohlensäure-*O*-arylester-chloriden mit Natriumazid werden 5-Aryloxy-1.2.3.4-thiatriazole erhalten, deren Thermolyse Cyansäureester liefert. Der Beweis für die Cyanatstruktur folgt aus der partiellen Hydrolyse zu Carbamidsäureestern, der Trimerisierung zu Cyanursäureestern und aus den IR-Spektren.

Es hat bisher nicht an Versuchen gefehlt, zu den lange bekannten Isocyanaten auch die Ester der Cyansäure herzustellen. Bereits 1857 glaubte S. CLOËZ²⁾ bei der Umsetzung von Chlorcyan mit Natriumalkoholat Cyansäure-äthylester erhalten zu haben. Es dauerte jedoch fast 40 Jahre, bis festgestellt wurde^{3,4)}, daß bei dieser Reaktion die Stufe der Cyansäureester nur intermediär durchlaufen wird und als Hauptprodukt Kohlensäure-diäthylester-imid und je nach den Versuchsbedingungen in wechselnden Mengen Urethan und Cyanursäure-triäthylester entstehen. Auch dem Versuch, aus Äthylhypochlorit und Kaliumcyanid Cyansäure-äthylester herzustellen, blieb der Erfolg versagt⁵⁾. A. HANTZSCH und L. MAI⁴⁾, die in Abänderung früherer Versuchsbedingungen⁶⁾ noch einmal die Umsetzung von Halogencyanen mit Alkaliphenolaten aufgriffen, erhielten Kohlensäure-diphenylester-imid, das allmählich unter Abspaltung von Phenol in Cyanursäure-triphenylester übergeht. Sie mußten feststellen, „der normale Cyansäure-phenylester ist also auch auf diese Weise nicht faßbar, er polymerisiert spontan“. Diese Auffassung wurde Bestand der Lehrbücher. Sie schien sogar gestützt, als es R. STROH und H. GERBER⁷⁾ gelang, aus Phenolen mit sperrigen *o*-Substituenten und Chlorcyan erstmalig substituierte Cyansäure-[2.6-di-tert.-butyl-phenylester] zu erhalten, deren Trimerisierung durch die abschirmende Wirkung der tert.-Butylgruppen sterisch gehindert ist.

Überblickt man die bisherigen Arbeiten zur Darstellung von Cyansäureestern, so erschöpfen sie sich, abgesehen von einem erfolglosen Versuch der H₂S-Abspaltung aus Thiocarbamidsäure-*O*-äthylester⁸⁾, in der Knüpfung einer O—C-Bindung. Aus-

¹⁾ Vorläufige Mitteil.: D. MARTIN, Angew. Chem. 76, 303 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 311 [1964].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 102, 354 [1857].

³⁾ J. U. NEF, Liebigs Ann. Chem. 287, 310 [1895].

⁴⁾ A. HANTZSCH und L. MAI, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 2466 [1895].

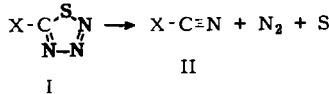
⁵⁾ T. SANDMEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 862 [1886].

⁶⁾ A. W. HOFMANN und O. OLSHAUSEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 3, 269 [1870].

⁷⁾ Angew. Chem. 72, 1000 [1960].

⁸⁾ E. MULDER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 3, 274 [1884].

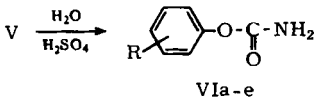
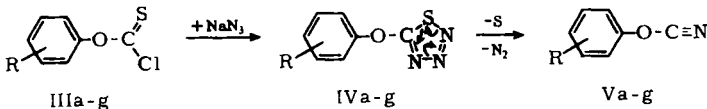
sichtsreicher erschien es, Cyansäureester als Spaltprodukte eines thermisch labilen Moleküls abzufangen, in dem die O—C—N-Bindung bereits vorgebildet ist. Als besonders geeignet boten sich die 1.2.3.4-Thiatriazole (I) an, deren Thermolabilität aus verschiedenen Untersuchungen gut bekannt war. So wurden z. B. aus den entsprechenden 5-substituierten 1.2.3.4-Thiatriazolen (I) durch Thermolyse Nitrile⁹⁾, Cyanamide¹⁰⁾ und Thiocyan Säureester¹¹⁾ erhalten, d. h. die C=N-Bindung wird von der Spaltung nicht betroffen, sondern geht in eine C≡N-Dreifachbindung über.



Ia und IIa: X = C₆H₅S

Diese Erfahrung ließ sich bestätigen: Aus Dithiokohlensäure-phenylester-chlorid und Natriumazid wurde das bisher unbekannte 5-Phenylmercapto-1.2.3.4-thiatriazole (Ia) und daraus durch Erhitzen in Xylol Rhodanbenzol (IIa) erhalten. Damit schien der Weg zu den Cyansäureestern offen.

Bei der Umsetzung von Thiokohlensäure-O-arylester-chloriden¹²⁾ (III) mit Natriumazid wurden in nahezu quantitativer Ausbeute und in hoher Reinheit 5-Aryloxy-1.2.3.4-thiatriazole (IV) erhalten (s. Tab. 2 im Versuchsteil).



R =

a: H

b: CH₃(*p*)

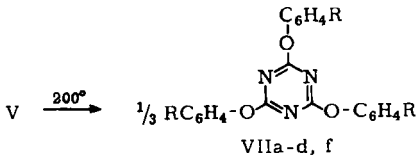
c: Cl(*p*)

d: CH₃O(*p*)

e: CH₃O(*o*)

f: NO₂(*p*)

g: -OCN(*p*)



Die Thiatriazole IV sind gut kristallisierende, tieferschmelzende Verbindungen, die sich bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit unter Aufschäumen zersetzen. Ihre Struktur ergibt sich aus den bei -5° aufgenommenen IR-Spektren, die keine für die isomeren Azide charakteristische Bande¹³⁾ bei 2100—2200/cm zeigen. Auch Ia absorbiert nicht in diesem Bereich.

⁹⁾ W. KIRMSE, Chem. Ber. 93, 2353 [1960]; E. LIEBER und C. N. R. RAO, Canad. J. Chem. 41, 926 [1963].

¹⁰⁾ M. FREUND und A. SCHANDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 2500 [1896]; E. LIEBER, C. N. R. RAO, C. B. LAWYER und J. P. TRIVEDI, Canad. J. Chem. 41, 1643 [1963].

¹¹⁾ E. LIEBER, E. OFTEDAHL und C. N. R. RAO, J. org. Chemistry 28, 194 [1963].

¹²⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, S. 807, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955; D. MARTIN und W. WEUFFEN, Pharmazie 18, 544 [1963].

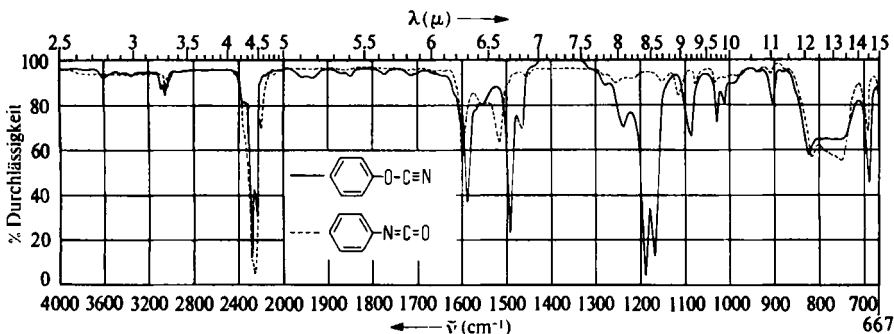
¹³⁾ E. LIEBER und E. OFTEDAHL, J. org. Chemistry 24, 1014 [1959]; E. LIEBER, C. N. PILLAI, J. RAMACHANDRAN und R. T. HITES, ebenda 22, 1750 [1957]; P. A. S. SMITH und D. H. KENNY, ebenda 26, 5221 [1961].

Lösungen von IV in einem inerten organischen Lösungsmittel zeigen bereits bei 0° Stickstoffentwicklung. Der Zerfall erfolgt exotherm. Dabei wurden, bezogen auf IV, durchschnittlich 1 Moläquiv. Stickstoff, 0,95 Moläquiv. Schwefel und nach Einengen i. Vak. in 93-proz. Rohausbeute Cyansäureester (V) erhalten.

Va–e siedeln i. Vak. um etwa 25° höher als die isomeren Isocyanate und sind stechend riechende, beständige Verbindungen. Lediglich Vf und Vg polymerisieren langsam bei Raumtemperatur.

Der Beweis für die Cyanatstruktur ergibt sich aus der glatten Verseifung von V zu den entsprechenden Carbamidsäureestern¹⁴⁾ (VI) und durch Trimerisierung zu Cyanursäureestern¹⁴⁾ (VII). Die Trimerisierung erfolgt durch etwa 30 Min. Erhitzen auf 200°, innerhalb von 2–5 Min. bereits bei Gegenwart katalytischer Mengen Natriumäthylat, Zink- oder Aluminiumchlorid.

Im IR-Spektrum (Abbild. 1) zeigen Va–g mit großer Lagekonstanz eine der C≡N-Gruppe zuzuordnende Bande¹⁵⁾ bei 2235–2290/cm mit charakteristischen zwei- bis dreifachen scharfen Aufspaltungen¹⁶⁾. Die bei 1190/cm auftretende Phenolätherschwingung fehlt im Spektrum des Phenylisocyanats, das zum Vergleich mit angegeben ist.



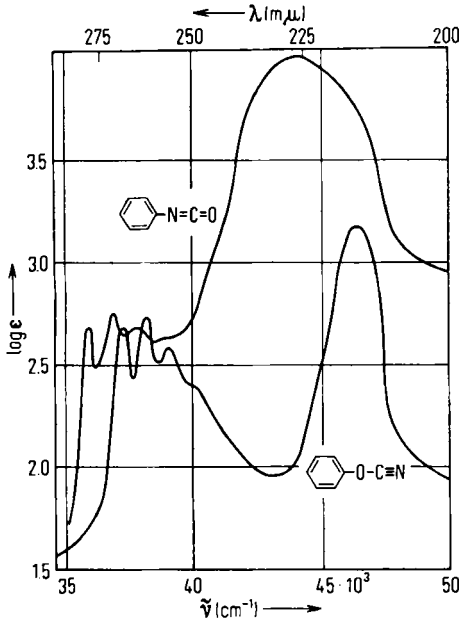
Abbild. 1. IR-Spektrum von ——— Cyansäure-phenylester (Va) (4-proz. in CCl₄) und --- Phenylisocyanat (1-proz. in CCl₄)

Die UV-Spektren von Va–g zeigen zwei Absorptionsmaxima, die den *p*- und α -Banden des Benzolspektrums entsprechen. Dabei werden in der Reihenfolge der Substituenten CH₃<Cl<OCH₃(*o*)<OCH₃(*p*) die α -Banden unter allmählicher Löschung der Schwingungsfeinstruktur um 30 nm bathochrom gegenüber den α -Banden von Va verschoben. Die Verschiebung der *p*-Bande beträgt dagegen nur 8 nm. Die Nitrogruppe zeigt keinen Einfluß auf die Veränderung der Bandenlage. Beim Vergleich der UV-Spektren von Va und Phenylisocyanat (Abbild. 2) ist die geringe Intensität der *p*-Bande und die hypsochrome Verschiebung augenfällig (s. Tab.1), die auf eine geringere Konjugationsbeteiligung der Cyanat- gegenüber der Isocyanatgruppe hindeutet.

¹⁴⁾ Die Identität wurde in allen Fällen durch Misch-Schmelzpunkte mit authent. Material sichergestellt. Dabei wurden in einigen Fällen höhere Schmelzpunkte als in der Literatur gefunden.

¹⁵⁾ H. HOYER, Chem. Ber. 94, 1042 [1961].

¹⁶⁾ Dieser überraschende Effekt soll einer eingehenden spektroskopischen Untersuchung vorbehalten bleiben.



Abbild. 2
UV-Spektrum von Cyan-
säure-phenylester (Va)
und Phenylisocyanat
in Cyclohexan

Tab. 1. Tabellarische Gegenüberstellung einiger physikalischer Eigenschaften von Va und Phenylisocyanat

	Sdp. ₁₀	d_4^{20}	n_D^{20}	UV-Absorptionsmaxima	
				λ [m μ]	log ϵ
C ₆ H ₅ OCN	74–75°	1.096	1.5094	216 (256, 262, 268)	3.21 (2.58, 2.75, 2.67)
C ₆ H ₅ NCO	48°	1.095	1.5362	227 (264, 271, 278)	4.02 (2.69, 2.75, 2.68)

Herrn Professor Dr. A. RIECHE danke ich für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind nach BOËTTUS bestimmt und unkorrigiert.

1. *5-Phenylmercapto-1.2.3.4-thiatriazol (Ia)*: 3.77 g (20.0 mMol) *Dithiokohlensäure-phenylester-chlorid* werden, wie unter 3. beschrieben, umgesetzt. Ausb. 99%, blaßgelbe Nadeln aus Methanol, Schmp. 64–65°.

C₇H₅N₃S₂ (195.3) Ber. C 43.04 H 2.58 N 21.52 S 32.85
Gef. C 43.32 H 2.41 N 20.94 S 32.98

2. *Rhodanbenzol (IIa)*: 7.81 g (40.0 mMol) *Ia* werden in Xylol gelöst und allmählich bis Beendigung der Stickstoffentwicklung erhitzt. Nach fraktionierter Destillation werden 3.16 g (60.7%) *Rhodanbenzol* vom Sdp.₉ 96–97° erhalten.

C₇H₅NS (135.2) Ber. N 10.36 S 23.72 Gef. N 10.17 S 23.79

3. *5-Aryloxy-1.2.3.4-thiatriazole (IV)*

Allgemeine Vorschrift: Zu einer im Eis/Kochsalz-Bad gekühlten Lösung von 1.4 g (0.022 Mol) *Natriumazid* in 12 ccm Wasser und 8 ccm Aceton läßt man unter Rühren bei –5 bis 0°

0.02 Mol der *Thiokohlensäure-O-arylester-chloride* (III), verdünnt mit 4 ccm Aceton, tropfen. Nach etwa 15 Min. Nachrühren wird mit 12 ccm eiskaltem Wasser verdünnt. Fest ausgefallene Produkte werden auf einer Kühlfritte abgesaugt, ölig ausgefallene durch Ausäthern isoliert. Beim Trocknen mit CaCl_2 und Einengen i. Vak. soll die Temperatur 0° nicht übersteigen. Zur Umkristallisation löst man bei Raumtemperatur in Methanol und läßt auf Trockeneis auskristallisieren (s. Tab. 2).

Tab. 2. Dargestellte 5-Aryloxy-1.2.3.4-thiatriazole (IV)

Thia- triazol	Rohausb. [% d. Th.]	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			
				C	H	N	
IVa	91	33–34°	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{OS}$ (179.2)	Ber.	46.92	2.82	23.45
				Gef.	47.04	3.23	23.21
IVb	96	20.5–21°	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{OS}$ (193.2)	Ber.	49.73	3.66	21.75
				Gef.	49.49	3.90	21.93
IVc	100	38–39°	$\text{C}_7\text{H}_4\text{ClN}_3\text{OS}$ (213.7)	Ber.	39.34	1.89	19.67
				Gef.	39.02	1.93	20.18
IVd	97	38–39°	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (209.2)	Ber.	45.93	3.38	20.09
				Gef.	45.74	3.61	20.45
IVe	98	42–42.5°	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (209.2)	Ber.	45.93	3.38	20.09
				Gef.	46.33	3.31	20.25
IVf	95	68–69°	$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (224.2)	Ber.	37.50	1.80	24.99
				Gef.	37.81	1.99	25.16

4. *Cyansäure-arylester* (V)

Allgemeine Vorschrift: Entsprechend 3. werden 0.08 Mol der *Thiokohlensäure-O-arylester-chloride* (III), gelöst in 16 ccm Aceton, mit 5.4 g *Natriumazid*, gelöst in 48 ccm Wasser und 32 ccm Aceton, umgesetzt. Nach Verdünnen mit Wasser wird mit etwa 70 ccm Benzol ausgerührt und die Benzolschicht bei 0° über CaCl_2 getrocknet. Nach Filtration überläßt man die Lösung bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung sich selbst (Rückflußkühler). Bei größeren Ansätzen muß die Thermolyse durch zeitweises Kühlen gemildert werden. Nach Einengen i. Vak. wird fraktioniert. Einzelheiten s. Tab. 3.

Tab. 3. Dargestellte Cyansäureester (V)

Cyan- säure- ester	Ausb. [% d. Th.]	Sdp. ₁₀	Schmp. (n_D^{20})	Charakte- ristik	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			
						C	H	N	
Va	85	74–75°	(1.5094)	farbloses Öl	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$ (119.1)	Ber.	70.59	4.24	11.76
						Gef.	70.62	4.31	11.92
Vb	84	90–91°	(1.5069)	farbloses Öl	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ (133.2)	Ber.	72.13	5.30	10.51
						Gef.	71.99	5.62	10.51
Vc	85	100–101°	38–39°	farblose Nadeln	$\text{C}_7\text{H}_4\text{ClNO}$ (153.6)	Ber.	54.73	2.63	9.12
						Gef.	55.08	2.85	8.92
Vd	85	118–119°	26–28°	blaßgelbe Nadeln	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$ (149.2)	Ber.	64.42	4.73	9.39
						Gef.	64.30	4.60	9.49
Ve	86	121–122°	(1.5232)	blaßgelbes Öl	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$ (149.2)	Ber.	64.42	4.73	9.39
						Gef.	64.42	4.45	9.51
Vf	70	68–70°	68–70°	blaßgelbe Nadeln	$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ (164.1)	Ber.	51.23	2.46	17.07
						Gef.	51.29	2.63	17.03
Vg	30	107–109°	107–109°	farblose Nadeln	$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (160.1)	Ber.	60.01	2.52	17.50
						Gef.	59.85	2.81	17.75

IVf und *IVg* fallen bei der Zugabe der Säurechloride sofort fest aus. Man saugt ab, trocknet bei 0° im Vakuumexsikkator, löst in Benzol und thermolysiert wie vorstehend beschrieben. Nach Einengen i. Vak. wird aus CCl_4 umkristallisiert.

Der beim Umkristallisieren von *Vf* in CCl_4 unlösliche Anteil ist *Cyanursäure-tris-[p-nitrophenylester]* (*VIIIf*), Schmp. 212–213° (aus Eisessig).

5. Carbamidsäure-arylester (*VI*)

Allgemeine Vorschrift: 500 mg der *Cyansäureester* (*V*) werden mit 2 ccm 25-proz. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und unter gutem Umschütteln tropfenweise bis zum Verschwinden des Öles mit konz. Schwefelsäure versetzt. Nach Abkühlen fallen die *Carbamidsäureester* schön kristallin und schmelzpunktrein aus:

Carbamidsäure- ester	Ausb. [% d. Th.]	Schmp.
<i>VIa</i>	78	146–147°
<i>VIb</i>	88	160–161°
<i>VIc</i>	88	161–162°
<i>VI d</i>	89	127–129°
<i>VIe</i>	98	132–133°

Vf wird in saurer Lösung zu *p*-Nitro-phenol verseift.

6. Cyanursäureester (*VII*)

Allgemeine Vorschrift: 500 mg der *Cyansäureester* (*V*) werden mit einer Spur Natriumäthylat oder Zinkchlorid versetzt und 2–5 Min. zum schwachen Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird aus Äthanol umkristallisiert.

Cyanursäure- ester	Ausb. [% d. Th.]	Schmp.
<i>VIIa</i>	85	234–236°
<i>VIIb</i>	84	215–216°
<i>VIIc</i>	80	206–208°
<i>VII d</i>	98	189–191°