

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

98. Jahrg. Nr. 7

S. 2059--2430

DIETER MARTIN und WOLFGANG MUCKE

Cyansäureester, III¹⁾

Darstellung von Cyansäure-alkylestern durch Thermolyse von 5-Alkoxy-1.2.3.4-thiatriazolen

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

(Eingegangen am 22. Dezember 1964)

Die Darstellung der bisher unbekanntenen Cyansäure-alkylester durch Thermolyse von 5-Alkoxy-1.2.3.4-thiatriazolen wird beschrieben. Der Beweis für das Vorliegen der Cyanatstruktur ergibt sich aus der Addition von Alkohol zu Kohlendioxid-estern und von Schwefelwasserstoff zu Thiocarbamid-estern.

Wie wir vor kurzem zeigen konnten, bietet die Thermolyse von 5-Aryloxy- und 5-Alkyloxy-1.2.3.4-thiatriazolen ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung der bisher vergeblich gesuchten Cyansäure-aryl-²⁾ und Cyansäure-alkylester¹⁾. Inzwischen haben unabhängig von uns K. A. JENSEN und A. HOLM³⁾ den Zerfall von 5-Äthoxy-1.2.3.4-thiatriazol (III b) zu Äthylcyanat beschrieben. Die Umsetzung von Alkoholen mit Halogencyanen führt dagegen nur in bestimmten Fällen, z. B. bei stark sauren Alkoholen, wie Trihalogenäthanolen⁴⁾, oder sterisch gehinderten Alkoholen, wie Neopentylalkohol⁵⁾, zu Cyansäure-alkylestern.

Zur Darstellung der 5-Alkoxy-1.2.3.4-thiatriazole (III) gingen wir von den Thionkohlendioxid-*O*-alkylester-chloriden (II) aus, die durch chlorierende Spaltung von Dialkyl-dixanthogenen (I) leicht zugänglich sind⁶⁾. Aus II und Natriumazid wurden in wäßr.-acetonischer Lösung die 5-Alkoxy-1.2.3.4-thiatriazole (III) erhalten, deren

¹⁾ II. Mitteil.: D. MARTIN, Tetrahedron Letters [London] 1964, 2829.

²⁾ D. MARTIN, Angew. Chem. 76, 303 [1964], Angew. Chem. internat. Edit. 3, 311 [1964]; Chem. Ber. 97, 2689 [1964].

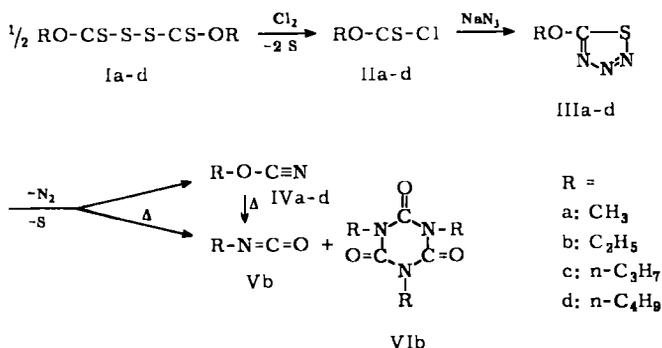
³⁾ Acta chem. scand. 18, 826 [1964]; s. auch Acta chem. scand. 18, 2417 [1964].

⁴⁾ E. GRIGAT und R. PÜTTER, Chem. Ber. 97, 3012 [1964].

⁵⁾ J. C. KAUER und W. W. HENDERSON, J. Amer. chem. Soc. 86, 4732 [1964].

⁶⁾ FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf.: K. SASSE), Dtsch. Bundes-Pat. 1018054, C. A. 54, 5480 [1960].

Zerfall bei 20° in indifferenten Lösungsmitteln die entsprechenden Cyansäure-alkylester (IV) liefert.



Es ist notwendig, die Thermolyse von III sehr schonend und unter genauer Temperaturkontrolle durchzuführen, da sonst eine teilweise Isomerisierung zu Isocyanaten (V) stattfindet. In einer geschlossenen Apparatur⁷⁾ und unter Kühlung mit flüssiger Luft lassen sich jedoch die Verbindungen IV a – d im Hochvakuum ohne Isomerisierung destillieren. Es sind farblose, leicht bewegliche, äußerst stechend riechende Flüssigkeiten. Bei längerem Stehenlassen, besonders von unreinen Präparaten, tritt unter starker Wärmetönung eine Spontanisomerisierung ein, die vermutlich autokatalytisch verläuft. Das ist auch dann der Fall, wenn die rohen Cyansäure-alkylester unter Normaldruck fraktioniert werden; dabei destilliert das Isocyanat (V) über und zurück bleiben die schwerer flüchtigen Isocyanursäure-trialkylester (VI). Es ist überraschend, daß keine Anzeichen für das Auftreten von Cyanursäure-trialkylestern gefunden wurden: die Isomerisierung IV → V läuft offenbar der direkten Trimerisierung von IV den Rang ab. Der Verlauf der Isomerisierung läßt sich spektroskopisch leicht verfolgen und wird im Zusammenhang mit kinetischen Untersuchungen zur Klärung des Reaktionsmechanismus Gegenstand einer späteren Mitteilung sein.

Die ausgesprochene Neigung zur Isomerisierung erschwert die Untersuchung der Cyansäure-alkylester. Für Umsetzungen ist es jedoch nicht notwendig, von den isolierten Verbindungen auszugehen; man kann mit gleichem Erfolg die Thermolyse-lösungen von III verwenden.

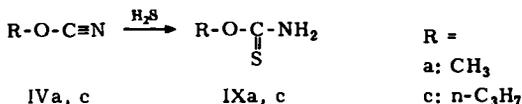
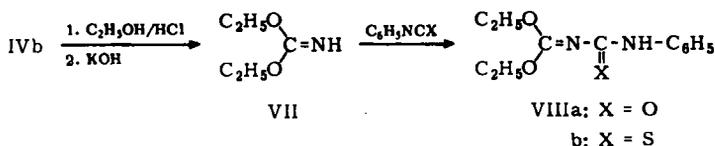
Außer spektroskopischen Beweisen⁸⁾ und der Addition von Natriumazid zu 5-Alkoxy-tetrazolen⁹⁾ ergibt sich das Vorliegen der Cyanatstruktur in IV durch die glatte Addition von Äthanol zu Kohlensäure-dialkylester-imid (VII), das in Form seiner kristallinen Additionsprodukte (VIIIa, b)¹⁰⁾ mit Phenylisocyanat und Phenylisothiocyanat charakterisiert wurde. Schwefelwasserstoff wird an der CN-Dreifachbindung zu Thiocarbamidsäureestern (IX) aufgenommen³⁾.

7) Prinzip einer solchen Destillation s. D. MARTIN und P. VENKER, *Naturwissenschaften* **49**, 256 [1962].

8) P. REICH und D. MARTIN, *Chem. Ber.* **98**, 2063 [1965], nachstehend.

9) D. MARTIN, H. J.-HERRMANN, S. RACKOW und K. NADOLSKI, *Angew. Chem.* **77**, 96 [1965]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 73 [1965].

10) J. HOUBEN und E. SCHMIDT, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **46**, 2447 [1913].



Herrn Prof. Dr. A. RIECHE danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Thionkohlen säure-O-alkylester-chloride (II)

Allgemeine Vorschrift: In 1 Mol *Dialkyl-dixanthogen* (I) leitet man unter Kühlung mit kaltem Wasser 1 Mol *Chlor* ein. Die Temperatur soll dabei 30° nicht übersteigen. Durch gelegentliches Wägen vermeidet man ein Überchlorieren. Anschließend wird sehr langsam erhitzt und fraktioniert. Die *Esterchloride II* fallen als blaßgelbe Flüssigkeiten an und müssen im Kühlschrank im Dunkeln aufbewahrt werden.

Verbindung	Sdp. °C/Torr	Ausb. [% d. Th.]
II a	105—107/760	77
II b	52—55/40	61
II c	40—42/12	73
II d	62—63/12	71

2. *5-Äthoxy-1.2.3.4-thiatriazol (IIIb)*: 9.97 g (0.08 Mol) *Thionkohlen säure-O-äthylesterchlorid* (IIb), verdünnt mit 16 ccm Aceton, läßt man unter Rühren bei -5 bis 0° langsam zu einer Lösung von 5.6 g *Natriumazid* (0.086 Mol) in 48 ccm Wasser und 32 ccm Aceton zutropfen. Nach Verdünnen mit eiskaltem Wasser wird abgesaugt und mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen. Zur Reinigung löst man bei Raumtemperatur in Methanol und läßt im Eis/Kochsalz-Bad oder auf Kohlen säureschnee auskristallisieren. Farblose Nadeln vom Schmp. 45—46°. Ausb. 8.1 g (77%).

$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{OS}$ (131.2) Ber. C 27.46 H 3.84 N 32.03 Gef. C 27.12 H 3.92 N 31.75

3. Cyansäure-alkylester (IV)

Allgemeine Vorschrift: Wie unter 2. beschrieben, werden 0.08 Mol der *Thionkohlen säure-O-alkylester-chloride* (II) mit 5.6 g (0.086 Mol) *Natriumazid* umgesetzt. Nach Verdünnen mit eiskaltem Wasser wird in Äther aufgenommen und bei 0° mit CaCl_2 getrocknet. Man filtriert und überläßt die Lösung in einem auf 20° eingestellten Thermostaten dem Zerfall, dessen Verlauf durch die sich entwickelnde Stickstoffmenge gut kontrolliert werden kann. Nach etwa 4—10 Stdn. ist die berechnete Menge Stickstoff (1800 ccm) abgespalten. Man gießt vom auskristallisierten Schwefel (2.47 g = 96%) ab und engt im Wasserstrahlpumpenvakuum ein, bis das Manometer etwa 12 Torr anzeigt. Der farblose Rückstand wird in flüssiger Luft eingefroren, auf 10^{-4} Torr evakuiert und in einer geschlossenen Apparatur⁷⁾ langsam auf 0° gebracht. Nach Abnehmen eines geringen Vorlaufes werden in durchschnittlich 60-proz. Ausb. *Methyl-, Äthyl- und n-Propylcyanat* als farblose, äußerst stechend riechende Flüssigkeiten erhalten. *n-Butylcyanat* kann im Wasserstrahlpumpenvakuum destilliert werden: Sdp.₁₂ 57—58°.

Die Analyse ist als Reinheitskriterium ungeeignet, da auch die durch Isomerisierung entstehenden Alkylisocyanate und deren Trimerisierungsprodukte (VI) die gleiche Elementarzusammensetzung haben. Die Reinheit der Alkylcyanate wurde IR-spektroskopisch kontrolliert: starke Banden zwischen 1060 und 1120/cm (ν_{C-O-C}) und zwischen 2240–2280/cm ($\nu_{C\equiv N}$), keine Absorption bei 1700–1770/cm ($\nu_{C=O}$ von VI)⁸⁾.

4. *Äthylisocyanat (Vb) und Isocyanursäure-triäthylester (VIb)*: Aus der nach 3. erhaltenen ätherischen Lösung wird der Äther i. Vak. abgezogen und der Rückstand vorsichtig im Wasserbad bei Normaldruck destilliert. Unter zeitweisem Aufschäumen geht *Äthylisocyanat* bei 60–63° (Ausb. 25%) über. Zur Identifizierung wurde mit Äther verdünnt und nach Zugabe von Anilin der ausgefallene *N*-Äthyl-*N'*-phenyl-harnstoff (Schmp. 98–99°)^{*)} isoliert.

Der Kolbenrückstand ist nach kurzer Zeit erstarrt. Nach Umkristallisation aus Äthanol, *Isocyanursäure-triäthylester* (Schmp. 95–96°)^{*)}.

5. *Kohlensäure-diäthylester-imid (VII)*: In eine Lösung von 2.13 g (0.03 Mol) *IVb* in 30 ccm absol. Äther und 1.7 ccm absol. *Äthanol* wird unter Kühlung mit Eis trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Man beläßt noch 1 Stde. bei Raumtemperatur und schüttelt mit wenig Wasser aus. Die wäbr. Phase wird mit Äther überschichtet und unter guter Kühlung mit festem KOH alkalisch gemacht. Die Ätherlösung wird so lange unter Eiskühlung mit festem KOH getrocknet, bis sich keine Kalilauge mehr abscheidet. Anschließend wird über Nacht mit frisch geglühtem Na_2SO_4 getrocknet und nach Abziehen des Äthers i. Vak. destilliert. Farbloses, aminartig riechendes Öl vom Sdp.₁₄ 42–45° (n_D^{18} 1.4170), Ausb. 1.25 g (36%).



Der Destillationsrückstand besteht aus Carbamidsäure-äthylester; Schmp. 47–48° (aus Benzin, Sdp. 60–70°).

Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn man ohne Isolierung des Äthylcyanats von einer nach 3. hergestellten ätherischen Thermolyselösung aus 3.93 g (0.03 Mol) *IVb* ausgeht.

6. *Kohlensäure-diäthylester-[phenylcarbamoyleimid] (VIIIa)*: 0.8 g *VII*, gelöst in 3 ccm absol. Äther, werden mit 0.8 g *Phenylisocyanat* kurz erwärmt. Es scheiden sich nach dem Abkühlen farblose Nadeln vom Schmp. 101° (1.01 g, 63%) aus.

7. *Kohlensäure-diäthylester-[phenylthiocarbamoyleimid] (VIIIb)*: 0.85 g *VII* werden mit 1.0 g *Phenylsenföl* in 3 ccm absol. Äther 30 Min. unter Rückfluß erwärmt. Nach Aufbewahren über Nacht farblose Nadeln vom Schmp. 118–119° (0.4 g, 22%).

8. *Thiocarbamidsäure-O-alkylester (IXa, c)*: In die nach 3. erhaltene ätherische Thermolyselösung wird nach Abfiltrieren des Schwefels etwa 4 Stdn. lang ein langsamer Strom von trockenem H_2S eingeleitet. Man filtriert von einer geringen Menge Niederschlag ab und engt i. Vak. ein. Aus Äther farblose Nadeln: *IXa* Schmp. 39–41° (Ausb. 55.4%)^{*)}; *IXc* Schmp. 35° (Ausb. 12%)^{*)}.

*) Keine Schmelzpunktsdepression mit authent. Material.