

CYANSÄUREESTER, II¹⁾

CYANSÄUREÄTHYLESTER AUS 5-ÄTHOXY-1.2.3.4-THIATRIAZOL

Dieter Martin

Institut für Organische Chemie,

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,

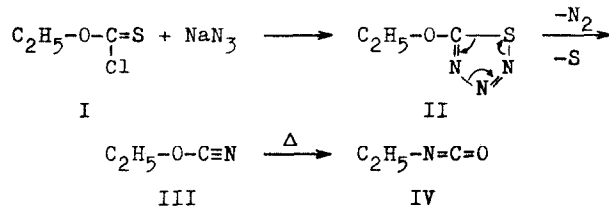
Berlin-Adlershof

(Received 8 August 1964)

Wie in einer kürzlich erschienenen Mitteilung²⁾ gezeigt wurde, unterliegen 5-Aryloxy-1.2.3.4-thiatriazole einem Spontanzerfall unter Bildung von Cyansäurearylestern. Diese sind im Vakuum gut destillierbare Verbindungen, die keine Neigung zur Isomerisierung zeigen und in Abwesenheit von Katalysatoren erst bei längerem Erhitzen zu Cyanursäureestern trimerisieren¹⁾. Es erschien nun interessant zu erfahren, ob sich die Thermolyse der Thiatriazole auch zur Darstellung von Cyansäurealkylestern³⁾ verwenden läßt.

Die Umsetzung von Thiokohlensäure-O-äthylesterchlorid (I) mit Natriumazid in wäßrig-acetonischer Lösung ergab in 77% Ausbeute 5-Äthoxy-1.2.3.4-thiatriazol (II) (Schmp. 45-46°, aus Methanol). Kurz oberhalb des Schmelzpunktes zersetzt sich II explosionsartig. Wird die Thermolyse aber unter schonenden Bedingungen und genauer Temperaturkontrolle durchgeführt, lassen sich definierte Produkte abfangen. In absolutem Äther zer-

fällt II bei 20° im Verlaufe von 10 Stunden unter Entbindung von 1 Moläquivalent Stickstoff und Abscheidung von 0.98 Moläquivalenten Schwefel.



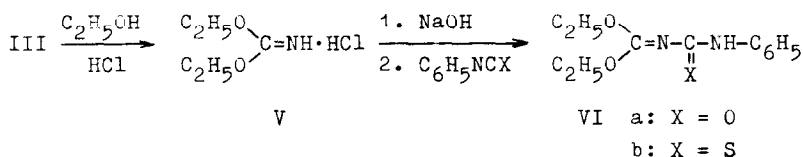
Engt man die ätherische Lösung im Vakuum ein, so hinterbleibt eine leicht bewegliche Flüssigkeit (Ausbeute 85%, bezogen auf III). Beim Versuch der Destillation unter Normaldruck ging unter spontaner Wärmeentwicklung bei 60–63° eine farblose Flüssigkeit über, die sich als Äthylisocyanat (IV) erwies (identifiziert als N-Äthyl-N'-phenyl-harnstoff). Der Destillationsrückstand besteht aus Isocyanursäuretriäthylester. Offenbar unterliegt der primär gebildete Cyansäureäthylester (III) einer thermisch induzierten Isomerisierung zu IV. Diese Umlagerung scheint autokatalytisch zu verlaufen, zu Beginn sehr langsam, steigert sie sich, besonders bei den niederen Cyansäurealkylestern, bis zum stürmischen Aufsieden. In einer geschlossenen Apparatur⁴⁾ bei $5 \cdot 10^{-3}$ mm und unter Kühlung mit flüssiger Luft läßt sich III jedoch ohne Isomerisierung destillieren und stellt eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von außerordentlich stechendem Geruch dar.

Damit entsprechen die Cyansäureester in ihrem thermischen Verhalten den Thioanalogen: Thiocyansäurearylester zeigen keine Isomerisierungstendenz, während sich die Alkylverbindungen

in der Wärme zu Isothiocyansäureestern umlagern.

Das IR-Spektrum einer destillierten Probe von III (unverdünnt) entspricht weitestgehend dem Spektrum einer in Tetrachlorkohlenstoff thermolysierten Lösung von II. Im Bereich der $C\equiv N$ -Valenzschwingung treten zwei Absorptionen bei 2240 und 2273 cm^{-1} auf. Diese Aufspaltung wurde auch in den Raman- und IR-Spektren der Cyansäurearylester beobachtet⁵⁾. Zur Klärung dieses unerwarteten Befundes sind weitere Untersuchungen über die Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit der IR-Spektren, besonders im Zusammenhang mit den NMR-Spektren, im Gange. Im IR-Spektrum von III treten die charakteristischen Absorptionen der C-O-C-Gruppierung bei 1100 bis 1200 cm^{-1} auf, die im Spektrum von IV fehlen.

Der Beweis für das Vorliegen der Cyanatstruktur in III ergibt sich aus der glatten Addition von Äthanol zu Iminokohlensäure-diäthylester (V), der außer durch analytische Daten in Form seiner kristallinen Additionsprodukte (VIa,b)⁶⁾ mit Phenylisocyanat und Phenylisothiocyanat charakterisiert wurde.



Im allgemeinen verlaufen Reaktionen der Cyansäurealkylester nicht so übersichtlich wie die der Arylverbindungen. Sie führen zum Teil zu unerwarteten Produkten. Während Cyansäurearylester Amine in 90% Ausbeute an der C-N-Dreifachbindung zu O-Aryl-isoharnstoffen aufnehmen⁷⁾, reagiert III mit

Anilin unter Bildung von N-Phenylharnstoff. Cyansäurearylester sind gegen Methanol resistent. Läßt man jedoch II in Methanol zerfallen, so wird neben der berechneten Menge Stickstoff und Schwefel Allophansäureäthylester ($\text{NH}_2\text{-CO-NH-COOC}_2\text{H}_5$) gebildet. Untersuchungen über den Verlauf dieser Reaktionen und die Isomerisierung der Cyansäurealkylester sollen einer späteren ausführlichen Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

Herrn Prof. Dr. A. Rieche danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. P. Reich, Arbeitsstelle Physikalische Methoden der Analytischen Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, sei für die Aufnahme und Diskussion der Spektren gedankt.

LITERATUR

- 1) I. Mitteilung: D. Martin, Chem. Ber. 1964, im Druck.
- 2) D. Martin, Angew. Chem. 76, 303 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 311 (1964).
- 3) D. Martin, Abstracts of Communications, "Symposium on the Chemistry of Organic Sulfur Compounds", June 1964. (Liblice/Prague, CSSR), Publishing House of Czechoslovak Academy of Sciences, p. 49.
- 4) D. Martin und P. Venker, Naturwissenschaften 49, 256 (1962).
- 5) P. Reich und D. Martin, unveröffentlichte Versuche.
- 6) J. Houben und E. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2447 (1913).
- 7) D. Martin und H. J. Herrmann, unveröffentlichte Versuche.