

Reaktionen mit Silylaziden 8. Mitteilung; Synthese aromatischer Cyanate und Thiocyanate

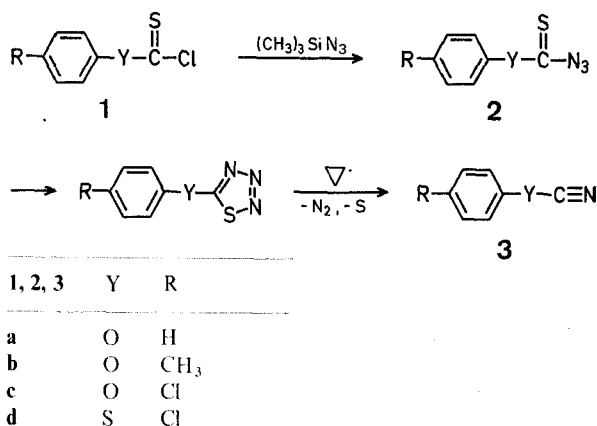
Hans R. KRICHELDORF

Institut für makromolekulare Chemie der Universität Freiburg i. Br., D-7800 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

Silylazide reagieren im Gegensatz zu anderen organischen Aziden bevorzugt als Nucleophile und gestatten durch Umsetzung mit Carbonsäure-chloriden oder -anhydriden eine bequeme Synthese von Isocyanaten¹⁻⁴ sowie durch Umsetzung mit Kohlensäurechlorid-estern („Chlorameisensäure-estern“) die Gewinnung von Kohlensäureazid-estern („Azidoameisensäure-estern“)⁵. Wir fanden nun, daß sich in siedendem Benzol auch Thiokohlensäurechlorid-*O*-aryl-ester (1) mit Trimethylsilyl-azid umsetzen lassen, wobei aus den anfänglich entstehenden Thiokohlensäureazid-estern (2) auf bekannte Weise^{6,7,8} aromatische Cyanate (3) entstehen. Die Ester 1a-c zeigen bei der Umsetzung mit Trimethylsilyl-azid deutliche Reaktivitätsunterschiede, und zwar nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend der Elektrophilie von b über a nach c stark zu. Diese Cyanat-Synthese im Eintopfverfahren ist für aliphatische Cyanate nicht brauchbar, weil diese oberhalb Raumtemperatur nicht existenzfähig sind^{7,8}.

Dithiokohlensäurechlorid-ester reagieren mit Trimethylsilyl-azid analog zu Thicyanaten, doch muß hier mit Pyridin

katalysiert werden, weil die Elektrophilie der Ester sonst zu gering ist.



Aryl-cyanat; allgemeine Herstellungsvorschrift:

Die Lösung eines Thiokohlensäurechlorid-*O*-arylesters (0.4 mol) in trockenem Benzol (150 ml) wird mit Trimethylsilyl-azid (0.45 mol) zum Sieden erhitzt, wobei Stickstoff-Entwicklung und Abscheidung von Schwefel erfolgt. Das Reaktionsgemisch wird bis zum Ende der Gasentwicklung gekocht (3-6 h), anschließend im Vakuum eingeeengt und das Produkt durch Destillation isoliert; Ausbeute: 80-90%. Im Fall von 1c ist die Reaktion so heftig, daß innerhalb der ersten 30 min nicht geheizt, sondern mehrfach gekühlt werden muß.

Phenyl-cyanat (3a); Kp: 74-75°/11 torr; n_D^{20} 1.5100 (Lit.⁶, Kp: 74-75°/10 torr; n_D^{20} 1.5094).

4-Methylphenyl-cyanat (3b); Kp: 91-93°/12 torr, n_D^{20} 1.5065 (Lit.⁶, Kp: 90-91°/10 torr; n_D^{20} 1.5069).

4-Chlorophenyl-cyanat (3c); Kp: 52-54°/0.2 torr; F: 37-39° (Lit.⁶, F: 38-39°).

4-Chlorophenyl-thiocyanat (3d):

Dithiokohlensäurechlorid-4-chlorophenyl-ester (0.4 mol) und Trimethylsilyl-azid (0.45 mol) werden mit Pyridin (0.1 ml) in trockenem Benzol (150 ml) bis zum Einsetzen der Stickstoff-Entwicklung erwärmt. Die exotherme Reaktion bleibt ~30 min auch ohne Heizung in Gang; dann wird die Lösung noch weitere 30 min zum Sieden erhitzt. Anschließend wird nochmals Pyridin (10 ml) zugegeben und bis zum Ende der Gasentwicklung gekocht (~2 h). Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt, der Rückstand mit warmem Petroläther verrührt, die Lösung vom ausgefallenen Schwefel filtriert und das Produkt aus dem Filtrat bei -20° ausgefroren; Ausbeute: 87%; F: 33-35 (Lit.⁹, F: 35). Die C-, H-, N-Analyse stimmte mit den berechneten Werten überein ($\pm 0.3\%$).

Eingang: 25. April 1974

¹ 7. Mitteilung; H. R. Kricheldorf, *Makromol. Chem.*, im Druck.

² H. R. Kricheldorf, *Synthesis* 1972, 551.

- ³ S. S. Washburn, W. P. Peterson, D. A. Berman, *J. Org. Chem.* **37**, 1738 (1972).
- ⁴ J. H. MacMillan, S. S. Washburne, *J. Org. Chem.* **38**, 2982 (1973).
- ⁵ H. R. Kricheldorf, *Synthesis* **1972**, 695.
- ⁶ D. Martin, *Chem. Ber.* **97**, 2689 (1964).
- ⁷ K. A. Jensen, A. Holm, *Acta Chem. Scand.* **18**, 826 (1964).
- ⁸ K. A. Jensen, M. Due, A. Holm, *Acta Chem. Scand.* **19**, 438 (1964).
- ⁹ A. Hantzsch, B. Hirsch, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **29**, 947 (1896).