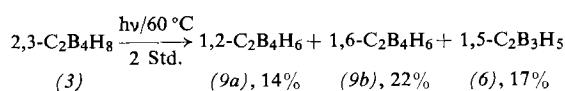


zur pyrolytischen Umwandlung vorwiegend Carborane, die weniger oder gleich viel B-Atome wie die Ausgangsverbindung enthalten. Nebenprodukte sind Wasserstoff, Diboran und Pentaboran(9).



Maximal erhält man insgesamt etwa 60% neue Carborane, bezogen auf umgesetztes 2,3-Dicarbahexaboran(8). Durch längere Bestrahlung sinkt die Ausbeute. Das weniger stabile 1,2-Dicarbaclohexaboran(6) (9a) wird dann kaum mehr gebildet.

4. Ausblick

Obwohl auf dem Gebiet der Carborane und carboranähnlichen Verbindungen bereits in relativ kurzer Zeit eine Fülle von Material gesammelt werden konnte, dürfte die Erforschung dieses neuen Zweiges der Bor-

chemie erst am Anfang stehen. Für eine technische Verwertung der neuen BC-Verbindungen sind bereits Ansätze vorhanden. So wurden z.B. zahlreiche Polymere aus Derivaten des 1,2-Dicarbaclohexaborans(12) synthetisiert und deren Eigenschaften geprüft [122]. Die Herstellungskosten sind allerdings sehr hoch.

Bessere Synthesen für die Carborane würden sicher die Diskussion über Anwendungsmöglichkeiten beleben. Die Lösung dieser Aufgabe sollte zusammen mit der Auffindung noch unbekannter BC-Systeme auch in Zukunft sehr reizvoll sein.

Eingegangen am 23. September 1966 [A 561]

[122] J. Green, N. Mayes, A. P. Kotloby, M. M. Fein, E. L. O'Brien u. M. S. Cohen, *J. Polymer Sci. B2*, 109 (1964); J. Green, N. Mayes u. M. S. Cohen, *ibid. A2*, 3113 (1964); *A3*, 3275 (1965); J. Green, N. Mayes, A. P. Kotloby u. M. S. Cohen, *ibid. A2*, 3135 (1964); R. A. Switsyn, A. F. Schigatsch, P. S. Sorokin u. A. P. Sinowewa, *Plastičeskie Massy 1965*, 27; *Chem. Abstr. 63*, 13419b (1965); R. A. Switsyn, A. F. Schigatsch, I. G. Sarischwilli, A. A. Askadskij u. P. S. Sorokin, *Plastičeskie Massy 1965*, 18; *Chem. Abstr. 63*, 18275e (1965); A. F. Schigatsch, M. W. Sobolewskij, I. G. Sarischwilli u. B. A. Akimov, *Plastičeskie Massy 1965*, 20; *Chem. Abstr. 63*, 4403 (1965).

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie VI^[**]

Synthese und Reaktionen der Cyansäureester

von E. GRIGAT UND R. PÜTTER ^[*]

1963 wurde eine einfache Synthese der bis dahin als nicht herstellbar geltenden, sterisch ungehinderten Cyansäureester aus Phenolen und Halogencyan gefunden. 1964 entdeckte man mit der Thermolyse von Thiatriazol-Derivaten eine weitere Synthesemöglichkeit. Seither haben sich vor allem die Cyansäurearylester als vielseitig verwendbare Verbindungen erwiesen, als Ausgangskomponenten für zahlreiche neue Verbindungsklassen – z.B. Iminokohlensäureester-Derivate (-ester, -amide, -imide, -hydrazide, -hydroxylamide, -sulfamide, -sulphydrazide, -semicarbazide); Iminocarbonäureester; s-Triazine, Pyrimidine, Tetrazole, Triazole, Triazolone, Oxadiazole, Thiadiazole, Benzoxazinone u.a. – vorwiegend durch Addition nucleophiler oder 1,3-dipolarer Partner, oder als Hilfsmittel etwa zur H₂O- oder H₂S-Abspaltung und zur Cyangruppen-Übertragung.

Die Herstellung echter, d.h. über den Sauerstoff gebundener Ester (1) der Cyansäure blieb lange ein ungelöstes Problem. Da sich Cyansäure nur aus der Isoform (2b) zu Isocyanaten (3) umsetzen ließ^[1],



[*] Dr. E. Grigat und Dr. R. Pütter
Wissenschaftliches Laboratorium der Zwischenproduktenabteilung der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen 509 Leverkusen-Bayerwerk

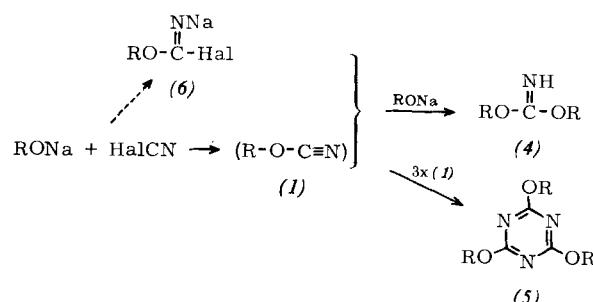
[**] Die Beiträge der vorangehenden fünf Reihen sind gesammelt in fünf Bänden im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., erschienen. Englische Ausgabe: Academic Press, New York-London. – Dieser Beitrag wird – erweitert um präparative Vorschriften – in Band VI dieser Reihe erscheinen.

[1] Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Band 8/3. Thieme, Stuttgart 1952, S. 89 u. 125.

wurde schon in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts versucht, das Molekül (1) durch Knüpfen einer Bindung zwischen einer Komponente RO- und einer Komponente -CN aufzubauen. Aber weder die Umsetzung von Unterchlorigsäureestern mit Cyaniden [2, 3] noch die Umsetzung von Phenolaten (oder Alkoholaten) mit Halogencyan [4–10] führte zu Cyansäureestern.

- [2] T. Sandmeyer, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 19, 862 (1886).
- [3] J. U. Nef, *Liebigs Ann. Chem.* 287, 274, 298 (1895).
- [4] S. Cloez, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 44, 482 (1857).
- [5] H. Gal, *Bull. Soc. chim. France* 6, 439 (1866).
- [6] A. W. Hofmann u. O. Olshausen, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 3, 269 (1870).
- [7] E. Mulder, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 15, 69 (1882).
- [8] J. Ponomareff, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 15, 515 (1882).
- [9] J. U. Nef, *Liebigs Ann. Chem.* 287, 310 (1895).
- [10] A. Hantzsch u. L. Mai, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 28, 2466 (1895).

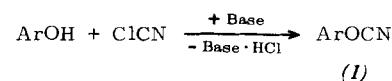
Nef^[9] sowie *Hantzsch* und *Mai*^[10] berichteten 1895, daß bei der Umsetzung zwischen Phenolaten (Alkoholaten) und Halogencyan nur Iminokohlensäureester (4) und Cyanursäureester (5) erhalten werden konnten. Wenn auch *Nef* (6) als Zwischenstufe zu (4) betrachtet und die Bildung von (5) durch Zerfall von (4) unter Phenolabspaltung formuliert^[9], so ist doch die Bildung der Produkte (4) und (5) durch Folgereaktionen primär gebildeten Cyansäureesters naheliegend.



Eine Ausnahme macht die Reaktion zwischen sterisch gehinderten ortho-substituierten Phenolen und Chlorcyan, die nach *Stroh* und *Gerber*^[11] zuerst zu echten Cyansäureestern führte. Hier bleibt die zu erwartende Weiterreaktion von (1) zu (4) oder (5) wegen der Orthosubstituenten aus sterischen Gründen aus. Die Cyansäureester-Struktur wurde aus IR-Spektren^[12] und der Verseifbarkeit zu Carbamidsäureestern erkannt.

1. Zur Synthese von Cyansäureestern

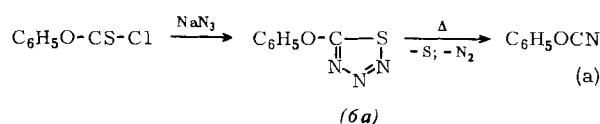
Anfang 1963 gelang es uns, Phenole mit Halogencyan (unter Vermeidung eines Phenolat-Überschusses) auf einfacherem Weg, der für Mono- und Polyphenole und einige aliphatische Hydroxyverbindungen gangbar ist^[13–15], zu Cyansäureestern umzusetzen. Das Verfahren läßt sich auch in technischem Maßstab leicht durchführen. Die meisten Arylcyanate sind überraschend stabil; sie entstehen in vorzüglichen Ausbeuten, häufig nahezu quantitativ.



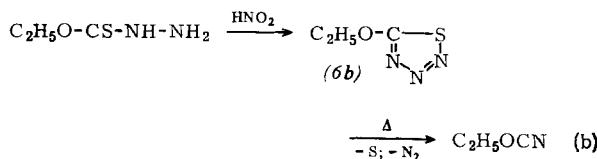
Etwa ein Jahr später, aber noch vor Bekanntwerden unserer ersten Patentanmeldung^[13], berichteten gleichzeitig zwei andere Arbeitsgruppen (*D. Martin*, Berlin^[16], *K. A. Jensen* und *A. Holm*, Kopenhagen^[17]) über die Bildung von Phenyl- und Äthylcyanat bei der Thermolyse von Phenoxy- (6a) bzw. Äthoxy-1,2,3,4-thatriazol (6b).

- [11] *R. Stroh u. H. Gerber*, Angew. Chem. 72, 1000 (1960).
- [12] *H. Hoyer*, Chem. Ber. 94, 1042 (1961).
- [13] *E. Grigat u. R. Pütter*, DBP. 1195764 (16. Februar 1963), Farbenfabriken Bayer AG.
- [14] *E. Grigat u. R. Pütter*, DBP. 1201839 (7. Aug. 1963), Farbenfabriken Bayer AG.
- [15] *E. Grigat u. R. Pütter*, Chem. Ber. 97, 3012 (1964).
- [16] *D. Martin*, Angew. Chem. 76, 303 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 311 (1964).
- [17] *K. A. Jensen u. A. Holm*, Acta chem. scand. 18, 826 (1964).

Martin erhielt Phenylcyanat (6a) nach Gleichung (a); er erweiterte die Methode auf andere Arylcyanate^[18] und später auch auf Alkylcyanate^[20].



Jensen und *Holm* erhielten nach Gleichung (b) Äthylcyanat und später weitere Alkylcyanate^[19]. Die Ausbeuten nach diesen Verfahren sind bei Arylcyanaten im



allgemeinen etwas niedriger als bei dem Phenol-Chlorcyan-Verfahren; bei Alkylcyanaten erreichen die thermischen Verfahren nur Ausbeuten von durchschnittlich etwa 60 % nach Gl. (a) und 75–80 % nach Gl. (b).

Jensen und *Holm* gelang auch die früher vergeblich versuchte^[21–23] H₂S-Abspaltung aus Thiocarbamidsäureestern mit Schwermetalloxiden (Ausbeuten: 40–57 %)^[24] zu Cyansäureestern.

Schließlich berichteten *Kauer* und *Henderson*^[25] über die Herstellung dreier aliphatischer Cyansäureester (vgl. Tabelle, S. 230) mit Chlorcyan aus sterisch gehinderten Alkoholaten oder „Brückenkopf“-Alkoholen. *Hedayatullah* und *Denivelle* stellten nach den jeweils bekannten Synthesemethoden einzelne Cyansäureester her (vgl. Tabelle, S. 229)^[26].

2. Reaktionen der Cyansäureester

Alkylcyanate (1) lagern sich in exothermer Reaktion leicht in Alkylisocyanate (3) um^[17, 19, 20, 25]; dabei nimmt die Isomerisierungstendenz mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes ab. Bei Cyansäureestern bicyclischer Alkohole mit der OH-Gruppe in Brückenkopf-Stellung bedarf die Umlagerung einer Katalyse durch Lewis-Säuren^[25]. Cyansäureester sekundärer Alkohole (z.B. Isopropanol zerfallen in Olefin und HO-CN^[19]. Cyansäurealkylester verhalten sich demnach wie die analogen Alkylrhodanide, die sich eben-

[18] *D. Martin*, Chem. Ber. 97, 2689 (1964).

[19] *K. A. Jensen*, *M. Due u. A. Holm*, Acta chem. scand. 19, 438 (1965).

[20] *D. Martin*, Tetrahedron Letters 1964, 2829; *D. Martin u. W. Mucke*, Chem. Ber. 98, 2059 (1965).

[21] *H. Debus*, Liebigs Ann. Chem. 72, 13 (1849).

[22] *R. Conrad u. F. Salomon*, J. prakt. Chem. 10, 28 (1874).

[23] *E. Mulder*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 3, 287, 306 (1884).

[24] *K. A. Jensen u. A. Holm*, Acta chem. scand. 18, 2417 (1964).

[25] *J. C. Kauer u. W. W. Henderson*, J. Amer. chem. Soc. 86, 4732 (1964).

[26] *M. Hedayatullah u. L. Denivelle*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 256, 4029 (1963); 258, 606 (1964); 260, 2839 (1965); 260, 3985 (1965).

falls leicht umlagern, nämlich in Alkylisothiocyanate (Alkylsenföle).

Wegen dieser Neigung zur Isomerisierung sind Cyanäurealkylester bisher präparativ bedeutungslos geblieben. Sie wurden lediglich, um ihre Konstitution zu sichern, durch Addition von H_2S ^[17, 19] oder Alkohol^[20, 25] in bekannte Folgeprodukte übergeführt, darüber hinaus aber nur in zwei Fällen (vgl. Abschn. 218 und 221) zu Umsetzungen herangezogen^[79, 82].

Arylcyanate dagegen lassen sich – in Analogie zu den Arylrhodaniden – nicht in Arylisocyanate umlagern. Sie erwiesen sich vielmehr als vielseitig verwendbar für weitere Umsetzungen, die im wesentlichen in der folgenden Übersicht besprochen sein sollen.

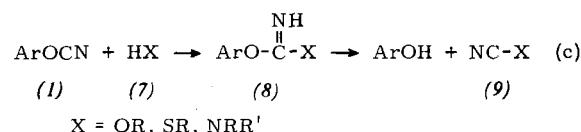
Cyansäureester saurer Alkohole, besonders der Halogenalkohole wie β, β, β -Trichloräthylalkohol^[14, 15], gleichen hinsichtlich Stabilität und Reaktionsfähigkeit weitgehend den Arylcyanaten.

2.1. Addition nucleophiler Partner an Cyansäurearylester

Das Kohlenstoffatom der OCN-Gruppe ist wegen der beiden elektronegativen Nachbaratome stark elektrophil. Nucleophile Reagentien lassen sich daher schon unter milden Bedingungen addieren. Eine Katalyse kann sowohl sauer (Aktivierung der OCN-Gruppe durch Protonen-Addition) als auch basisch (Steigerung der Nucleophilie des Reaktionspartners durch Protonenentzug) erreicht werden. Die Addition nucleophiler Partner ist die präparativ mit Abstand bedeutendste Reaktion der Cyansäureester.

2.1.1. Nucleophile Partner mit einem beweglichen Wasserstoff am O-, S- oder N-Atom

Reaktionspartner (7), die ein nucleophiles O-, S- oder N-Atom mit einem beweglichen Wasserstoffatom besitzen, addieren sich unter milden Bedingungen an die CN-Gruppe der Cyansäurearylester zu sonst nicht zugänglichen Addukten (8). Beim Erhitzen oder mit Alkali tritt meist eine Spaltung von (8) in der in Gleichung



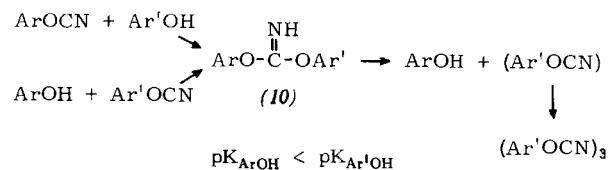
(c) angegebenen Weise ein; das dem eingesetzten Cyansäurearylester zugrundeliegende Phenol wird also zurückgebildet und die Cyansäureester fungieren als Cyangruppen-Donatoren.

Die folgenden Beispiele erläutern die Umsetzungen nach Gleichung (c):

Phenole ($\text{HX} = \text{HOAr}$) addieren sich in Gegenwart einer Base glatt an Cyansäurearylester. Dabei entstehen symmetrische oder unsymmetrische Iminokohlensäure-bisarylester^[26–28], im allgemeinen über beide mögliche

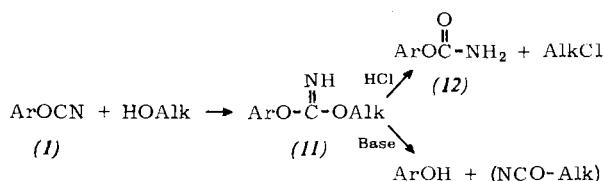
[27] E. Grigat u. R. Pütter, DBP. 1178421 (2. März 1963), Farbenfabriken Bayer AG.

[28] E. Grigat u. R. Pütter, Chem. Ber. 97, 3018 (1964).



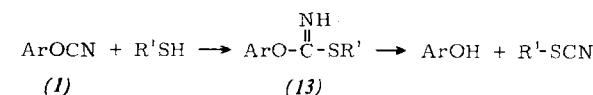
Synthesewege. Bei unterschiedlichen Substituenten Ar und Ar' zerfällt (10) in der Hitze so, daß das stärker saure Phenol abgespalten wird^[28].

Mit Alkoholen ($\text{HX} = \text{HOAlk}$) setzen sich Cyansäurearylester ohne Katalysator nicht um. In Gegenwart von Basen und Säuren bilden sich die Iminokohlensäure-alkyl-arylester (11), deren Hydrochloride sich unter Alkylhalogenid-Abspaltung zu Carbamidsäureestern (12) stabilisieren^[28–30].



Ein Alkoholat-Überschuß bewirkt einen Zerfall von (11) nach der allgemeinen Gleichung (c) unter Phenol-Abspaltung zu Arylcyanat, das zu Cyanurat trimerisiert oder Alkoholat zu symmetrischen Iminokohlensäure-dialkylestern anlagert^[28]. Das gleiche gilt für den Zerfall unsymmetrischer Iminokohlensäure-dialkylester^[25]. In Alkoholüberschuß bilden sich aus (1) unter saurer Katalyse in mäßigen Ausbeuten Kohlensäureorthoester^[30].

Bei der Umsetzung von Cyansäurearylestern mit Mercaptanen ($\text{HX} = \text{HSR}$) oder Thiophenolen erfolgt über die Stufe der Thio-iminokohlensäureester (13)^[31] eine Übertragung der Cyangruppe vom Sauerstoff auf den Schwefel^[32]. Besonders glatt verläuft die Übertragung bei elektronegativ substituierten Cyansäureestern.



Die Thio-iminokohlensäureester (13) sind in manchen Fällen als definierte kristalline Substanzen isolierbar^[32]; sie waren auf anderem Weg bisher nicht zugänglich. Die Methode eignet sich also zur Einführung einer Thiocyanat-Gruppe unter schonenden Bedingungen^[33].

Sekundäre Amine ($\text{HX} = \text{HNRR}'$) werden einheitlich an (1) zu Isoharnstoffen (14) addiert^[34–37].

[29] DAS 1233853 Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat u. R. Pütter (23. Nov. 1963).

[30] D. Martin, H.-J. Herrmann, S. Rackow u. K. Nadolski, Angew. Chem. 77, 96 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 73 (1965).

[31] DBP. 1212519 Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Grigat u. R. Pütter (12. Sept. 1963).

[32] E. Grigat u. R. Pütter, Chem. Ber. 97, 3022 (1964).

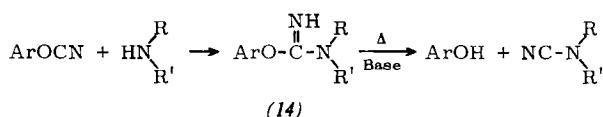
[33] Dtsch. Pat.-Anm. F 41619 IVb/12o, Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat u. R. Pütter (23. Dez. 1963).

[34] Dtsch. Pat.-Anm. F 40006 IVb/12o, Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Grigat u. R. Pütter (19. Juni 1963) (Belg. Pat. 649488, am 21. Dez. 1964 publiziert).

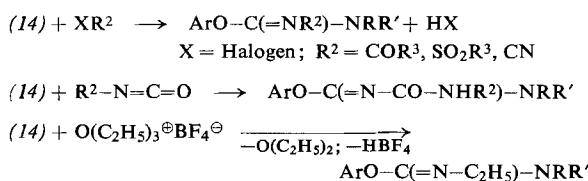
[35] Dtsch. Pat.-Anm. F 40717 IVb/12o, Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Grigat u. R. Pütter (10. Sept. 1963).

[36] E. Grigat u. R. Pütter, Chem. Ber. 97, 3027 (1964).

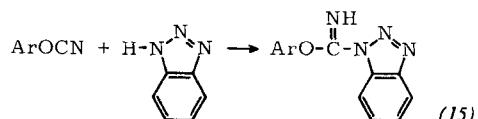
[37] Zu den beiden in [30] beschriebenen Isoharnstoffen vgl. auch [38, 39].



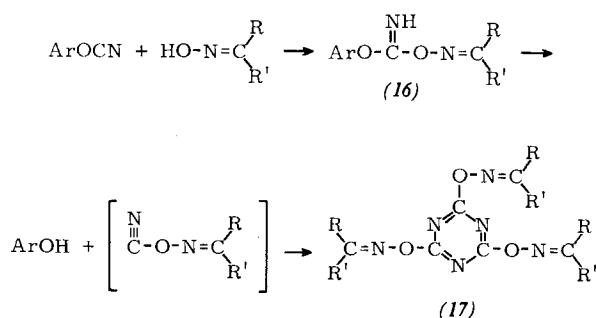
Während die *O*-Aryl-isoharnstoffe (**14**) thermisch oder durch Alkali in Phenole und Cyanamide zerfallen, sind ihre Salze (z.B. Hydrochloride, Sulfate) auch in der Hitze sehr beständig^[36]. Die Iminogruppe von (**14**) lässt sich mit Carbonsäure- und Sulfonsäurehalogeniden, mit Halogencyan, aber auch mit Isocyanaten zu den entsprechenden Acylderivaten, mit Alkylierungsmitteln zu den Alkylderivaten umsetzen^[36].



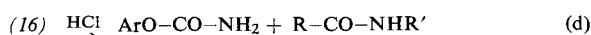
Aromatisch-heterocyclische Verbindungen mit einer NH-Gruppierung lassen sich ebenfalls glatt an Cyanate addieren^[34–36], z. B. zum Benzo[*d*]-[1,2,3]-triazol-Derivat (15). Im Gegensatz zu den Isoharnstoffen (14) sind Benzotriazole wie (15) thermisch recht stabil (bis ca. 180 °C).



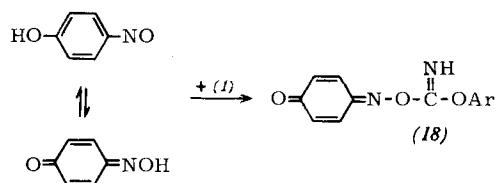
Die Umsetzung von Cyansäureestern mit Ketoximen ($\text{HX} = \text{HON=CRR}'$) liefert zunächst glatt die Additionsprodukte (16) [40,41], die mehr oder weniger leicht unter Phenol-Abspaltung zu Trimeren, zu Triazin-Derivaten (17), weiterreagieren können. Beim Ansäuern er-



leiden die Oximderivate (16) Beckmannsche Umlagerung^[41] gemäß Gl. (d).

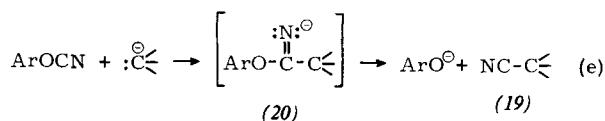


p-Nitrosophenole (= Chinonmonoxime) und Chinondioxime reagieren mit (1) wie Ketoxime, z.B. zu (18) [40, 41].



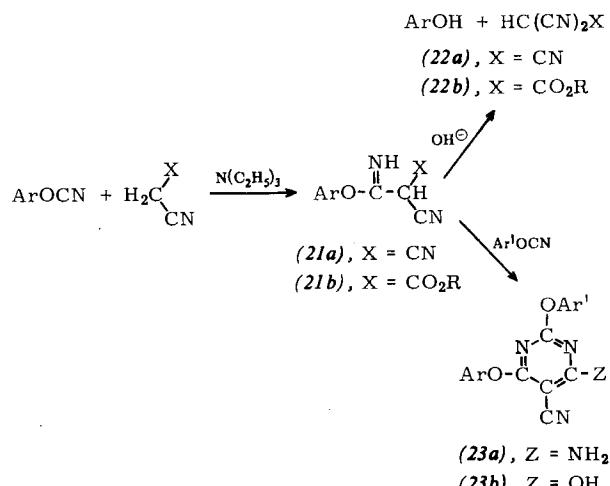
2.1.2. Reaktionspartner mit nucleophilem Kohlenstoffatom

In das Reaktionsschema (c) lassen sich formal auch die Umsetzungen (e) von Cyansäureestern mit Verbindungen, die ein nucleophiles C-Atom besitzen, einordnen.



Während aber bei den Umsetzungen nach Gl. (c) Derivate der Kohlensäure entstehen, bilden sich hier unter Knüpfung einer C-C-Bindung Carbonsäurederivate (Nitrile) (19), häufig unter direkter Cyangruppen-Übertragung, ohne daß (20) isoliert werden kann.

Cyansäurearylester (*1*) bilden mit CH-aciden Verbindungen in Gegenwart von Triäthylamin glatt Carboximidsäureester [***], beispielsweise (*21a*) und (*21b*)^[42,43]. Die Carboximidsäureester-Gruppe spaltet unter der Einwirkung von Alkali Phenol ab und geht in eine Nitrilgruppe über (z.B. siehe (*22a*) und (*22b*)), die in alkalischer Lösung unmittelbar entsteht^[43–45]. Die 1:1-Addukte mit Malonsäuredinitril oder Cyanessigester, (*21a*) bzw. (*21b*), lassen sich mit überschüssigem



[*] Anmerkung bei der Korrektur: Martin wies kürzlich nach, daß Verbindungen dieses Types, die mindestens eine CN-Gruppe tragen (z.B. (21a) und (21b)) bei Raumtemperatur in der tautomeren Aminoäthylen-Form vorliegen. [D. Martin, K.-H. Schwarz, S. Rackow, P. Reich u. E. Gründemann, Chem. Ber. 99, 2302 (1966).]

[42] Dtsch. Pat.-Anm. F 46002 IVb/12o, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (7. Mai 1965).

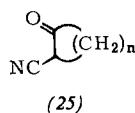
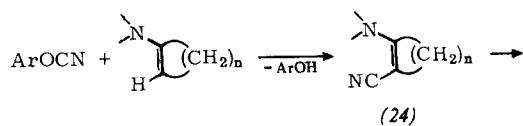
[43] E. Grigat, R. Pütter u. E. Mühlbauer, Chem. Ber. 98, 3777 (1965).

[44] DBP. 1215153, Farbenfabriken Bayer AG., *E. Grigat* u.
R. Pütter (24. Dez. 1963).

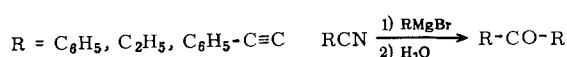
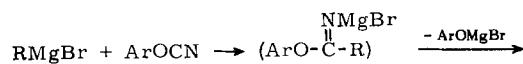
[45] D. Martin u. S. Rackow, Chem. Ber. 98, 3662 (1965).

Arylcyanat in Amino- bzw. Hydroxypyrimidine (23a) bzw. (23b) überführen [43, 46–48].

Bei der Einwirkung von Cyansäurearylestern (1) auf Enamine wird eine Nitrilgruppe in die Enamine eingeführt; ein Zwischenprodukt (20) konnte nicht isoliert werden [43, 44]. Die Cyan-enamine (24) wiederum hydrolysierten leicht zu den α -Cyanketonen (25) [45].

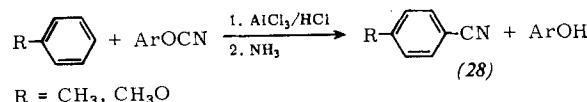


Auch bei der Reaktion von (1) mit Grignard-Verbindungen ließen sich keine Zwischenstufen (20) isolieren; es bilden sich sofort die Nitrile [43–45]. Überschüssige Grignard-Verbindung reagiert mit den entstandenen

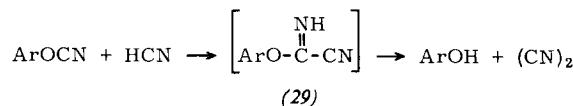


Nitrilen in bekannter Folgereaktion teilweise zu Ketonen weiter [45].

Die noch schwächer nucleophilen Aromaten Anisol und Toluol bedürfen zur Umsetzung mit (1) noch einer zusätzlichen Aktivierung durch Lewis-Säuren. In Gegenwart von $AlCl_3$ und HCl konnten bei $0\text{--}5^\circ C$ nach Neutralisation der Reaktionslösung mit NH_3 die entsprechenden Nitrile mit je etwa 30 % Ausbeute erhalten werden [45]. Zwischenstufen wurden nicht isoliert.

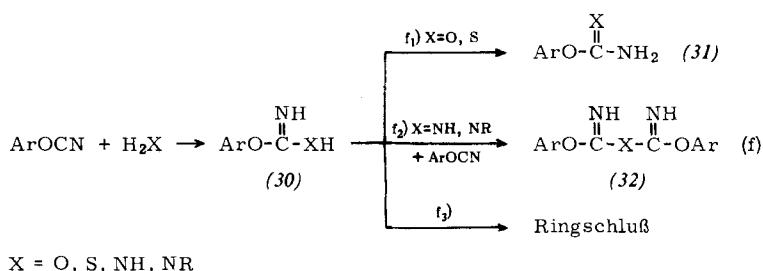


Setzt man (1) mit Cyanwasserstoff in Wasser/Aceton um [45, 49], bildet sich unter Phenolabspaltung Dicyan. Je nach Reaktionsbedingungen tritt Phenolat [45] oder als Umsetzungsprodukt des Phenolats mit weiterem Cyansäurearylester (1) Iminokohlensäureester als zweite Reaktionskomponente auf [45, 49]; (29) wurde nicht isoliert.

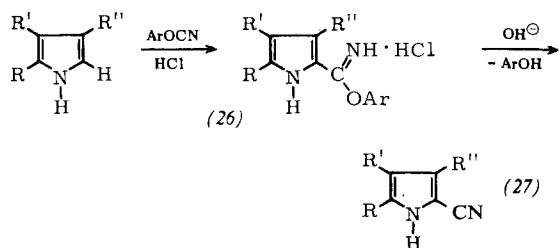


2.1.3. Nucleophile Partner mit zwei beweglichen Wasserstoffatomen am O-, S- oder N-Atom

Für Umsetzungen der Cyansäurearylester mit Nucleophilen, die zwei bewegliche H-Atome am O-, S- oder N-Atom besitzen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Zunächst kann die Reaktion nach Addition eines Moleküls (1) auf Stufe (30) stehenbleiben. Im Fall

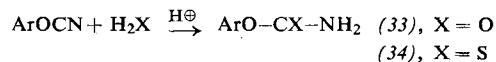


In 2-Stellung unsubstituierte Pyrrole bedürfen zur Umsetzung mit (1) der HCl -Zugabe [45]. Es bilden sich zunächst die Hydrochloride der Additionsverbindungen (26), die mit Alkali in die 2-Cyanpyrrole (27) übergehen [45].



$X = O$ oder S stabilisiert sich das 1:1-Addukt (30) nach Weg (f_1) zu den isomeren (Thio-)Carbamidsäureestern (31). Im Fall $X = NH$ oder NR kann (30) nach Weg f_2) mit einem zweiten Molekül (1) zu Bis(iminokohlensäureester)imiden (32) weiterreagieren, und schließlich kann sich (30) nach Weg f_3) durch Ringschluß stabilisieren.

Die Wasser-Addition an Cyansäurearylester erfolgt leicht und fast quantitativ schon in schwach saurer Lösung zu Carbamidsäureestern (33) gemäß Weg f_1) [11, 16, 18, 26, 28]. Die Umsetzung mit Schwefelwas-



serstoff ($H_2X = H_2S$) führt in ebenso glatter Reaktion zu Thiocarbamidsäureestern (34) [50, 32]. Allerdings

[46] Dtsch. Pat.-Anm. F 46 739 IVd/12p, Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat u. R. Pütter (27. Juli 1965).

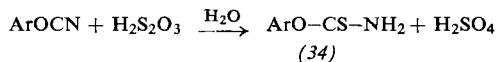
[47] Dtsch. Pat.-Anm. F 46 709 IVd/12p, Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat u. R. Pütter (23. Juli 1965).

[48] E. Grigat u. R. Pütter, Angew. Chem. 77, 913 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 877 (1965).

[49] E. Grigat u. R. Pütter, Chem. Ber. 99, 958 (1966).

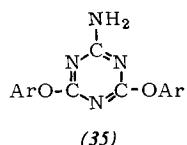
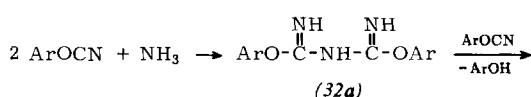
[50] Dtsch. Pat.-Anm. F 41 443 IVb/12o, Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat u. R. Pütter (30. Nov. 1963).

erhält man (34) präparativ noch einfacher aus (1) und Thiosulfaten [43].

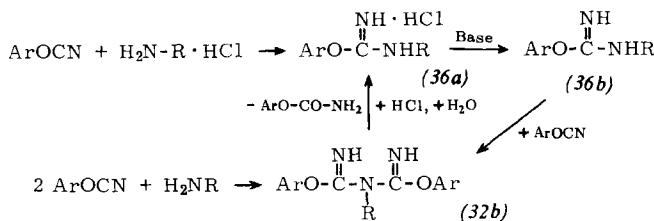


Nach Weg f₂) laufen die Umsetzungen von Cyansäurearylestern mit Ammoniak, primären Aminen, Hydroxylaminen und Semicarbaziden ab.

Bei der Einwirkung von Cyansäurearylestern auf Ammoniak in ätherischer wasserfreier Lösung reagieren die Komponenten sofort im Molverhältnis 2:1 zu den Bis(iminokohlensäureester)imiden (32a)^[36,51]. Ein 1:1-Addukt (30) konnte in keinem Fall isoliert werden. Unter bestimmten Bedingungen – in wäßriger Lösung mit Ammoniumsalzen schwacher Säuren – bleibt die Umsetzung nicht bei (32a) stehen; es wird ein drittes Molekül Cyansäurearylester unter Phenolabspaltung zum *s*-Triazin-Derivat (35) addiert^[36,52].



Mit primären Aminen ($H_2X = H_2N-R$) reagiert in vielen Fällen der zunächst gebildete *O*-Aryl-isoharnstoff (36b) mit einem zweiten Molekül Cyansäurearyl-ester sofort zu den Bis(iminokohlensäureester)imiden (32b)^[36, 38, 51]; die Salze (36a) reagieren nicht mit $ArOCN$. (32b) lässt sich mit Salzsäure zu (36b) und Carbamidsäureester zurückspalten^[38].



Hydroxylamin addiert sich glatt an Arylcarbonate zu Iminokohlensäureester-hydroxyamiden (37)^[53, 54], die unter Alkalizusatz mit einem zweiten Molekül ArOCN zu (38) umgesetzt werden können^[55]. (37) lässt sich mit Carbonsäure- oder Sulfonsäurehalogeniden am Sauerstoff der Oximgruppe acylieren. Die Umsetzung von (37), mit Isothiocyanaten führt unter Abspaltung von

[51] DBP. 1212521, Farbenfabriken Bayer AG., *E. Grigat u. R. Pütter* (17. Dez. 1963).

[52] DBP. 1201847, Farbenfabriken Bayer AG., *E. Grigat* u.
R. Püttner (29. Februar 1964).

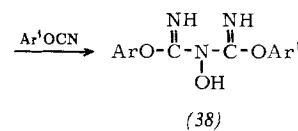
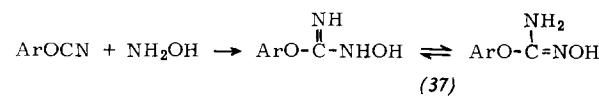
[53] E. Grigat, R. Pütter u. C. König, Chem. Ber. 98, 144 (1965).

[54] DBP. 1212520, DBP. 1217369, Farbenfabriken Bayer AG.,
E. Grivat u. R. Pütter (4. Dez. 1963 u. 1. Sept. 1964).

[55] Dtsch. Pat.-Anm. F 46569 IVb/120, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (10. Juli 1965).

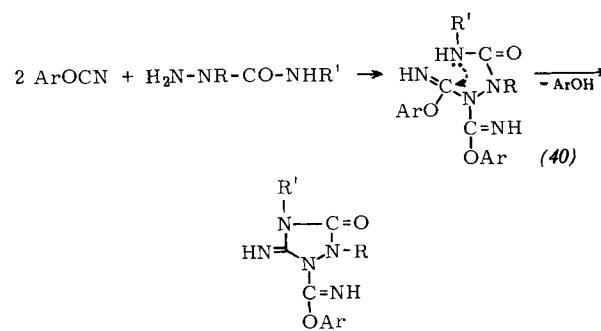
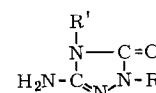
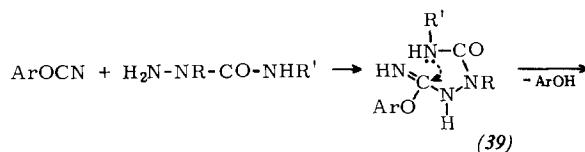
AG., L. Grigat u. R. Müller (10. Jan. 1965).

Phenolen zu 5-Amino-3-oxo-2,3-dihydro-1,2,4-thiadiazolen [53, 56]. Mit Chlorameisensäureestern erhält man in Gegenwart von Alkali aus (37) in zweistufiger Reaktion 3-Aryloxy-5-oxo-2,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol [53, 57].



Die Semicarbazide ($H_2Y = H_2N-NR-CO-NHR'$) gehören formell zu den in Abschnitt 2.1.4. behandelten Verbindungen. Da aber alle Primärreaktionen an der NH_2 -Gruppe ablaufen, seien die Semicarbazide schon hier besprochen. Es entstehen je nach Substitution und Reaktionsbedingungen zwei Typen von Reaktionsprodukten. Mit 1 mol Cyansäurearylester (1) entsteht (39), mit 2 mol (1) Verbindung (40).

Sowohl (38) als auch (40) können unter Phenol-Abspaltung in 1,2,4-Triazol-Derivate übergehen [58–60].



Beispiele für die Stabilisierung von Verbindungen des Typs (30) durch Ringschluß sind die Umsetzungen von (1) mit Carbonsäure- und Thiocarbonsäurehydraziden. Schon bei Raumtemperatur bilden sich aus Carbonsäurehydraziden ($H_2X = H_2N-NH-CO-R$) und Cyansäurearylestern 2-Amino-1,3,4-oxadiazole (41) [61].

[56] Dtsch. Pat.-Anm. F 42 271 IVd/12p, Farbenfabriken Bayer AG., C. König, E. Grigat u. R. Pütter (11. März 1964).

[57] Dtsch. Pat.-Anm. F 42212 IVd/12p, Farbenfabriken Bayer AG., C. König, E. Grigat u. R. Pütter (5. März 1964).

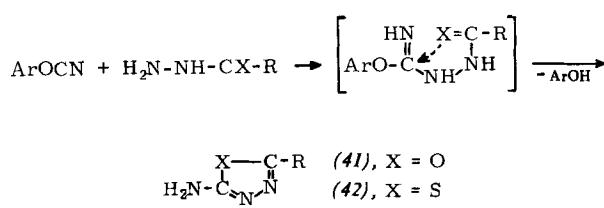
[58] E. Grigat u. R. Pütter, Chem. Ber. 98, 2619 (1965).

[59] DBP. 1213835, 1220846, DAS 1228243, Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat u. R. Pütter (29. April 1964, 3. Dez. 1964, 8. Dez. 1964).

[60] Das 1:1-Addukt von Semicarbazid an 4-CH₃-C₆H₄-OCN; siehe auch [30].

[61] E. Grigat u. R. Pütter, Chem. Ber. 97, 3560 (1964).

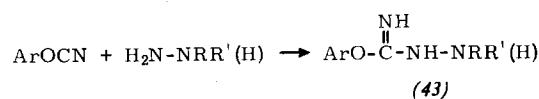
[61] E. Grigat u. K. Püller, Chem. Ber. 77, 3383 (1944).



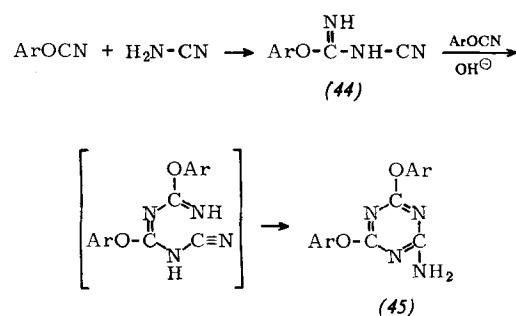
In gleicher Weise entstehen aus Thiocarbonsäurehydraziden ($\text{H}_2\text{X} = \text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{R}$) 2-Amino-1,3,4-thiadiazole (42) [62].

Eine Reihe von Verbindungen H_2X addiert trotz Vorhandenseins zweier beweglicher H-Atome nur ein Molekül Arylcyanat zu stabilen 1:1-Verbindungen des Typs (30).

Aryl- oder Alkylhydrazine ($\text{H}_2\text{X} = \text{H}_2\text{N}-\text{NRR}'(\text{H})$) bilden mit Cyansäurearylester Iminokohlensäureesterhydrazide (43), die wesentlich hitze- und alkalistabiler sind als die entsprechenden *O*-Aryl-isoharnstoffe. Sie lassen sich ebenfalls leicht alkylieren und acylieren [61, 63]. Hydrazone reagieren wie Hydrazine [43, 61].

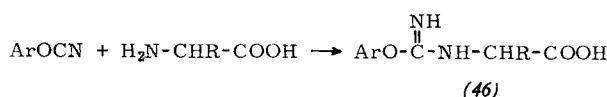


Auch Cyanamide ($\text{H}_2\text{X} = \text{H}_2\text{N}-\text{CN}$, $\text{HRN}-\text{CN}$) addieren über die Aminogruppe nur ein Molekül Cyansäurearylester zu (44). Eine Weiterreaktion mit einem zweiten Molekül ArOCN tritt in stark alkalischem Medium unter Bildung von Amino-bisaryloxy-s-triazin ein (45) [58, 64].



Bei monosubstituierten Cyanamiden wurde die Folgereaktion (44) → (45) nicht beobachtet.

Auch Aminocarbonsäuren und Aminosulfonsäuren addieren nur ein Molekül Cyansäurearylester (1) zu *O*-Arylisoharnstoff-Derivaten (46) [34, 36].

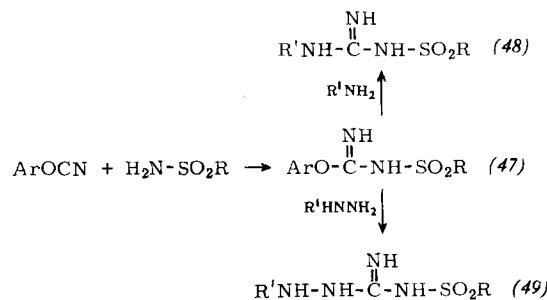


[62] E. Grigat u. R. Pütter, Chem. Ber. 98, 1359 (1965).

[63] DBP. 1212522, Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat u. R. Pütter (17. Jan. 1964).

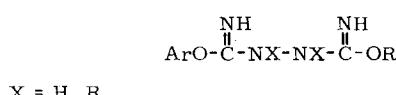
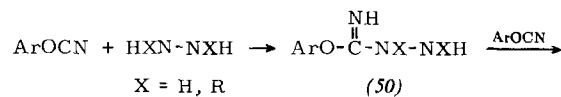
[64] Dtsch. Pat.-Anm. F 44 635 IVb/12o, Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat u. R. Pütter (5. Dez. 1964).

Sulfonamide ($\text{H}_2\text{X} = \text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2\text{R}$) addieren in Gegenwart von Basen pro Molekül ein Molekül Arylcyanat zu (47). Die Aryloxygruppe in (47) kann leicht gegen eine Aminogruppe zu (48) oder gegen eine Hydrazinogruppe zu (49) ausgetauscht werden [49].

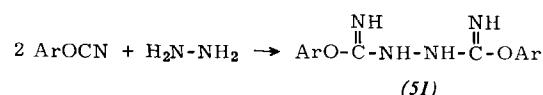


2.1.4. Reaktionspartner, die eine zweite NH_2 - oder NH -Gruppe neben einer NH_2 - oder NH -Gruppe tragen

Bei Substanzen, die neben einer Amino- oder Iminogruppe eine weitere NH_2 - oder NH -Gruppe besitzen erfolgt die Addition eines ersten Moleküls Cyansäurearylester (1) an der einen, die Addition eines weiteren Moleküls (1) im allgemeinen an der zweiten Amino- oder Imino-Gruppe. (Eine Ausnahme bilden die Semicarbazide $\text{H}_2\text{N}-\text{NR}-\text{CO}-\text{NHR}'$; vgl. Abschn. 2.1.3.). Die 1:1-Additionsverbindung (50) ist nicht immer isolierbar.

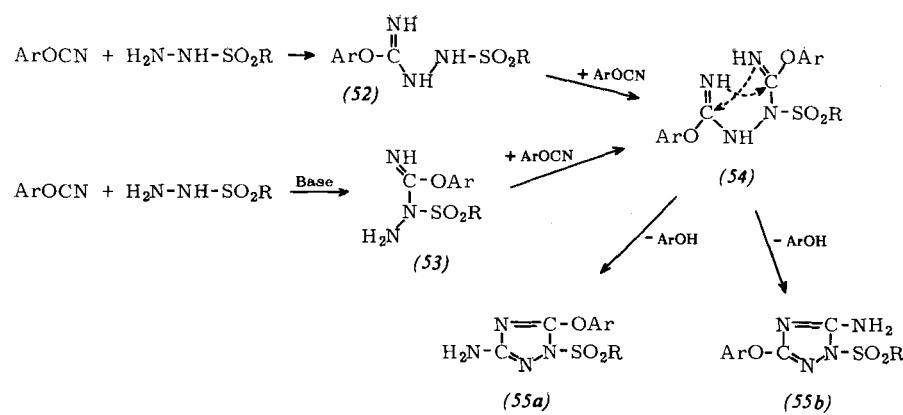


Hydrazin oder seine Salze reagieren, auch wenn sie im Überschuß eingesetzt werden, sofort mit zwei Molekülen Arylcyanat zu 1,2-Bis(aryloxycarbonimidoyl)-hydrazin (51) [61, 65], die in Wasser wenig lösliche Dihydrochloride bilden.

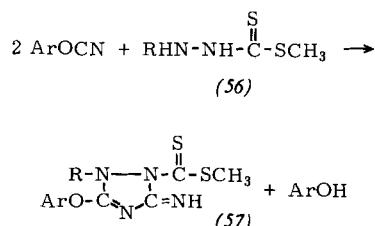


Bei Sulfonsäurehydraziden ($\text{H}_2\text{N}-\text{NXH} = \text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{SO}_2\text{R}$) erfolgt die Addition von Arylcyanat in saurem und neutralem Medium am β -N-Atom zu *O*-Aryl-1-arylsulfonyl-isosemicarbazid (52), in Gegenwart von Alkali am α -N-Atom zum *O*-Aryl-2-arylsulfonyl-isosemicarbazid (53). Ein zweites Molekül ArOCN addiert sich an (52) oder (53) am jeweils unsubstituierten N-Atom zu (54) [49]. Ringschlüsse von (54) unter ArOH-Abspaltung zu den isomeren 3,5-disubstituierten Triazolen (55a) und (55b) wurden beobachtet [49].

[65] DAS 1225631, Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat u. R. Pütter (10. Jan. 1964).



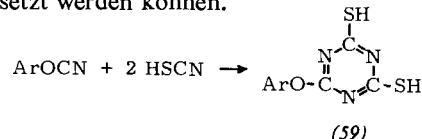
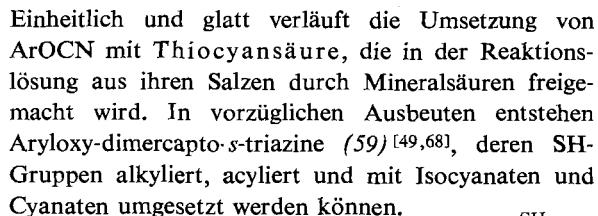
Auch bei Dithiokohlensäureester-hydraziden (56), bei denen sofort unter Ringschluß zum Triazol (57) zwei Moleküle Arylcyanat addiert werden, sind beide N-Atome an der Umsetzung beteiligt [43,66].



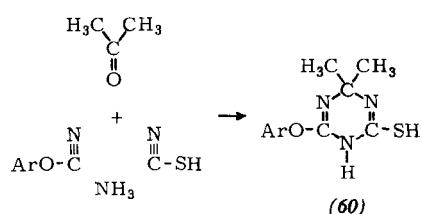
2.1.5. Direkte Ringschlüsse zu *s*-Triazinen

Bei einer Reihe von Umsetzungen mit Cyansäurearyl-estern entstehen in direkter Ringschlußreaktion *s*-Triazin-Derivate. Diese Reaktionen seien hier unabhängig vom Reaktionsablauf nach den Endprodukten zusammengefaßt. Bei diesen Ringschlüssen wird ein ArOCN-Molekül eingebaut; ein weiteres dient daneben häufig als Cyangruppen-Quelle.

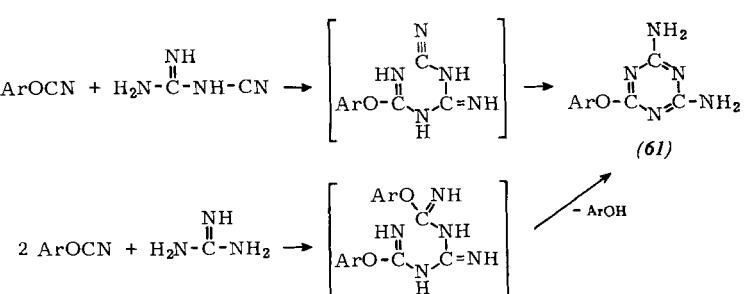
Tris-aryloxy-s-triazine entstehen durch Trimerisierung der Cyansäureester in nahezu quantitativen Ausbeuten [15, 18, 67]. Säuren, Lewis-Säuren und Basen, aber auch Phenol-Beimengungen der Cyansäurearylester fördern die Trimerisierung.



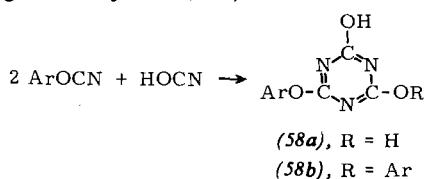
Das 2-Aryloxy-6-mercaptop-4,4-dimethyl-1,4-dihydro-*s*-triazin (60) entstand bei der Umsetzung von NH₄SCN mit ArOCN in Aceton [49,69].



Diamino-aryloxy-*s*-triazine (61) entstehen sowohl beim Umsetzen von Cyansäureareylestern mit Dicyandiamid als auch mit Guanidin^[70, 71]; Zwischenstufen wurden nicht isoliert.



Mit Cyansäure bildet sich durch Mischtrimerisation neben wenig Cyanursäure-monoarylester (*58a*) vorwiegend -diarylester (*58b*) [49].



Aus Cyansäurearylester und Isothioharnstoffen erhält man in guten Ausbeuten die Amino-aryl(alkyl)-thio-aryloxy-*s*-triazine (63); die Zwischenstufe (62) konnte auch hier nicht isoliert werden [70, 72].

[68] DBP. 1217965, Farbenfabriken Bayer AG., *E. Grigat u. R. Pütter* (11. Februar 1965).

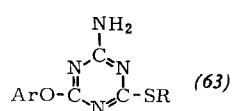
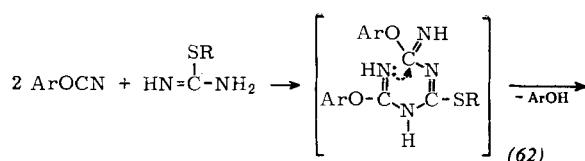
[69] DBP. 1219939, Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat u.
R. Pütter (5. Juni 1965).

[70] E. Grigat u. R. Pütter, Chem. Ber. 98, 1168 (1965).

[71] DBP. 1213415, Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat u. R. Pütter (18. Juli 1964).

[72] DBP. 1220860, Farbenfabriken Bayer AG., *E. Grigat u. R. Pütter* (27. Sept. 1964).

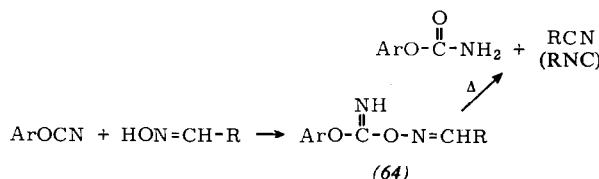
REVIEWS (211 SEPTEMBER 1964)



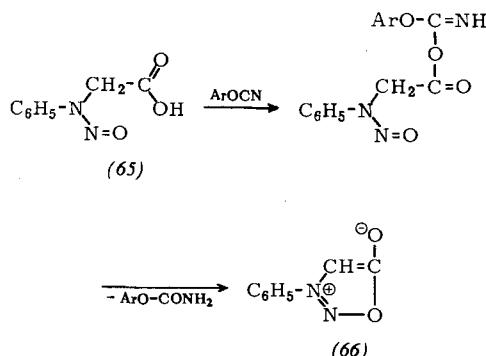
2.1.6. H_2O -Abspaltung durch Cyansäurearylester

Cyansäurearylester können als wasserabspaltende Mittel fungieren; sie gehen in Carbamidsäureester über. Die intramolekulare Wasserabspaltung erfolgt dabei nach primärer Addition des nucleophilen Partners zum Iminokohlensäureester-Derivat (z.B. (64)), aus dem Carbamidsäureester abspaltet. Im Fall der intermolekularen H_2O -Abspaltung fungieren die sehr reaktiven und in keinem Fall gefaßten primären Addukte (z.B. (68)) als starke Acylierungsmittel.

Aldoxime addieren Cyansäurearylester zu *O*-(Aryloxy-carbonimidoyl)-aldoximen (64), die beim Erwärmen in Nitril und Carbamidsäureester spalten^[41]. Sind die Reste Ar durch starke Elektronendonator-Gruppen substituiert, so bildet sich neben Nitril auch Isonitril^[41, 73]. Bei höherer Temperatur (ca. 80 °C) kann (64) nicht mehr isoliert werden; es bildet sich direkt das Nitril^[39, 74].



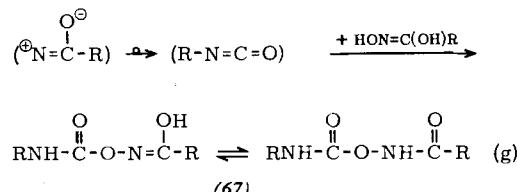
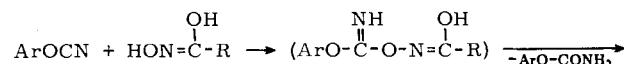
Auch Carbonsäureamide werden erst bei höherer Temperatur in Nitrile übergeführt^[39]. *N*-Nitroso-*N*-phenylglycin (65) läßt sich bei etwa 100 °C in guter Ausbeute in *N*-Phenylsydnon (66) überführen^[39].



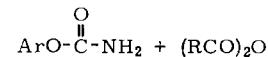
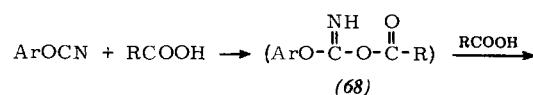
Hydroxamsäuren werden durch Cyansäurearylester nach Schema (g) direkt in *O*-(Carbamoyl)hydroxamsäuren (67) übergeführt^[62, 75].

- [73] E. Müller u. B. Narr, Z. Naturforsch. 16b, 845 (1961).
 [74] E. Grigat, Nachr. Chem. Techn. 12, 236 (1965).
 [75] C. D. Hurd u. L. Bauer, J. Amer. chem. Soc. 76, 2791 (1954).

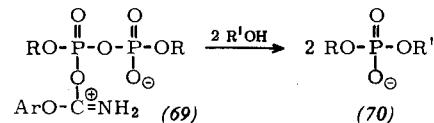
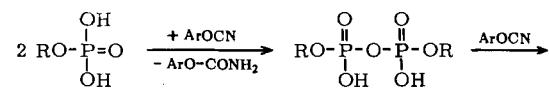
Durch intermolekularen Wasserentzug werden Carbonsäuren^[30, 39, 62], Sulfonsäuren^[39, 49] und Phosphorsäuremonoester^[30, 39] in die Anhydride übergeführt, vermutlich über die nicht isolierten gemischten Anhydride der Carbonsäure (bzw. Sulfon- bzw. Phosphorsäure) und des Iminokohlensäure-monoarylestes (z. B. (68)), die als starke Acylierungsmittel jeweils ein zweites Säuremolekül acylieren.



In Gegenwart von Alkohol werden beim Umsetzen einiger Carbonsäuren (z.B. Benzoesäure, Chloressigsäure) mit Cyansäurearylestern Carbonsäureester gebildet. Ob der Alkohol durch (68) oder durch das Carbonsäureanhydrid acyliert wird, konnte nicht entschieden werden^[30, 39].

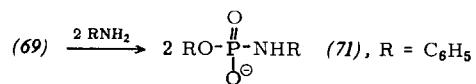


Während Sulfonsäuren nur die Addition von Arylcyanaten (1) und Alkoholen zum Alkylaryl-iminokohlensäureester (11) katalysieren^[39], werden Phosphorsäuremonoester in überschüssigem Alkohol mit (1) – vermutlich über primär gebildetes Pyrophosphat – weiter zum Diester (70) verestert^[39].



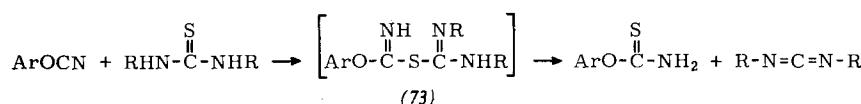
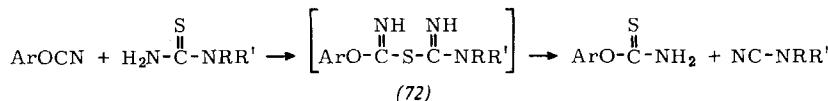
Orthophosphorsäure und Benzylalkohol konnten mit Arylcyanat in Gegenwart von Triäthylamin nur mit mäßigen Ausbeuten in den Mono- (35 %) und Diester (14 %) übergeführt werden^[39].

Während bei der Umsetzung von Carbonsäuren oder Sulfonsäuren mit Cyansäureestern in Gegenwart von Aminen die Addition der Amine an Cyansäureester zu Isoharnstoffen der Säureamid-Bildung den Rang abläuft^[30, 39, 62], entsteht aus Phosphorsäure-monophenylester mit Anilin und Phenylcyanat über Addukte wie (69) das Phosphorsäure-ester-amid (71)^[30, 39].



2.1.7. H₂S-Abspaltung durch Cyansäurearylester

Leichter noch als Wasser wird durch Arylcyanate Schwefelwasserstoff aus organischen Verbindungen abgespalten und zu Thiocarbamidsäureestern addiert. Auch die H₂S-Abspaltung kann intra- oder intermolekular erfolgen, der Wasserabspaltung analog über pri-

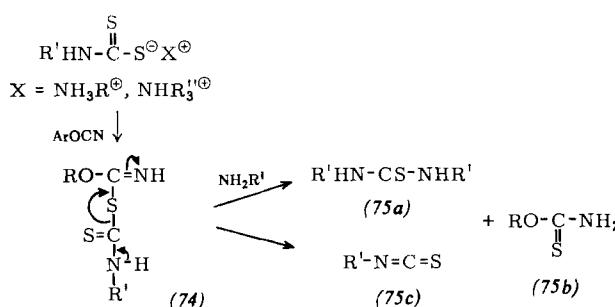


märe Additionsverbindungen des Cyansäureesters an das S-Atom des jeweiligen Partners.

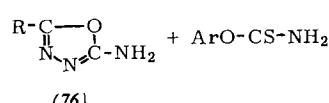
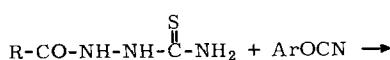
Thioharnstoffe werden je nach Substitution durch die Arylcyanate in Cyanamide oder Carbodiimide umgewandelt [70, 76]; Zwischenstufen wie (72) oder (73) wurden nicht gefaßt [70].

Glatt verläuft die H₂S-Abspaltung aus Thiocarbon-säure-amiden. In fast quantitativer Ausbeute entstehen Nitrile und Thiocarbamidsäureester [62, 76].

Auch Dithiocarbamidaten wird von Arylcyanaten Schwefelwasserstoff entzogen. Bei der Verwendung der Dithiocarbamate primärer Amine tritt bei der Abspaltung des Thiocarbaminsäure-Moleküls (75b) aus dem nicht isolierten Primärraddukt (74) ein Amin-Molekül ein, und es entstehen Thioharnstoffe (75a). Bei der Umsetzung von Dithiocarbamidaten tertiärer Amine mit (1) kann das zur Bildung von (75b) benötigte zweite Proton nur der Amidgruppenbindung von (74) entnommen werden, und es entstehen Isothiocyanate (75c) [39].



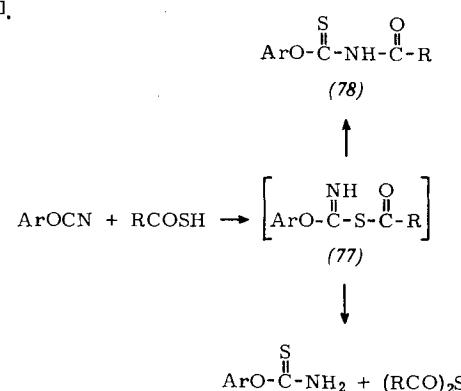
Nach H₂S-Abspaltung aus 1-Acy-thiosemicarbaziden mit Cyansäurearylestern stabilisiert sich das Restmolekül durch Ringschluß zum 2-Amino-5-alkyl-1,3,4-oxadiazol (76) [77].



[76] Dtsch. Pat.-Anm. F 43 500 IVb/12o, Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat u. R. Pütter (18. Juli 1964).

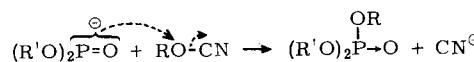
[77] E. Grigat u. R. Pütter, Dtsch. Pat.-Anm. F 49 281 IVd/12p (25. April 1966), Farbenfabriken Bayer AG.

Schon unter wesentlich milderden Bedingungen als für Carbonsäuren werden Thiocarbonsäuren [30, 39, 62, 76] oder Xanthogensäure, RO-CS-SH [62, 76], in die Anhydride übergeführt. Auch hier sind die nicht isolierbaren Primärprodukte (77) [*] starke Acylierungsmittel. In einem Fall konnte eine Umaclyierung (77) → (78) beobachtet werden [62]. In Gegenwart von Alkohol entstehen aus Thiocarbonsäuren und Cyansäurearylestern



2.1.8. Nucleophile Additionen am Sauerstoffatom der Cyansäurearylester

Während in allen bisher beschriebenen Fällen die Addition nucleophiler Agentien an Cyansäurearylester am C-Atom der OCN-Gruppe erfolgt, fanden zwei Arbeitsgruppen [78, 79] als sie die Umsetzung von Trialkylphosphiten mit Thiocyanäureestern [79] auf Cyansäureester übertrugen, daß auch ein nucleophiler Angriff auf das O-Atom der -OCN-Gruppe stattfindet. Bei Dialkylphosphiten ist dieser Angriff auf das Sauerstoffatom sogar die einzige Reaktion [79]; dabei entstehen Phosphorsäuretriester in Ausbeuten bis zu 83 %.



2.2. 1,3-Dipolare Additionen [80]

Auch in ihrer Additionsfähigkeit an 1,3-dipolare Agentien erwiesen sich die Cyansäureester als wesentlich reaktiver als die Nitrile.

[*] (78) scheidet als Primärprodukt aus, da es auf anderem Weg hergestellt werden konnte und die Folgereaktionen unter den Reaktionsbedingungen nicht eingeht.

[78] K. Pilgram u. F. Korte, Tetrahedron Letters 1966, 881.

[79] D. Martin u. A. Weise, Chem. Ber. 99, 976 (1965).

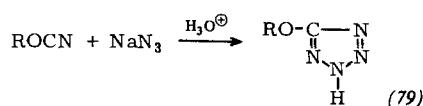
[80] R. Huisgen, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 357; Angew. Chem. 75, 604, 742 (1963).

Tabelle 1. Cyansäure-arylester ArOCN.

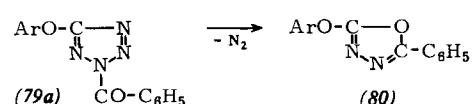
Ar	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%) aus Phenol und Halogen-cyan [a]	Ausb. (%) aus Aryloxy-zol [b]	Ar	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	aus Phenol und Halogen-cyan [a]	aus Aryloxy-zol [b]	Ausb. (%)
Phenyl	82–83/16	94	85	4-Methoxyphenyl	33–34	118–119/10	82			85
2-Methylphenyl	74–75/10	92	92	4-Allyl-2-methoxyphenyl	104–108/0,5	78				
3-Methylphenyl	87–90/10	89	60	3-Acetoxy-phenyl	115–122/1,8	44				
4-Methylphenyl	70–71/0,8	89	84	4-Methacryloyloxy-phenyl		95				
2,4-Dimethylphenyl	90–91/10	68/2–3	89,5	4-Methylthiophenyl	61	103/0,8				
3,5-Dimethylphenyl	90–91/10	75–77/2	98	2,4-Bis(methylthio)-3-methylphenyl	81	134–135				
2,6-Dimethylphenyl	81–83/2	90	2,4-(SO ₂ —CH ₂ —O—)phenyl	177	110/0,6					
2,6-Diethylphenyl	70/0,5	97,5	2-Acetylphenyl		65					
2,6-Diisopropylphenyl	86–90/2–3	85	4-Acetylphenyl		54					
2,6-Diisopropylphenyl	100–102/6	75	4-Formylophenyl		51–52					
3,5-Diisopropylphenyl	75/0,4	81	4-Dimethylamino-phenyl		60					
2-tert. Butylphenyl	75/0,9	95	4-Dimethylamino-3-methylphenyl		123–125					
4-tert. Butylphenyl	80/0,5	86	4-(N-Methyl-N-formylamino)phenyl		Umw.					
2,6-Di-tert. butyl-phenyl	142/20	80 [11]	4-Acetylaminophenyl		85–86					
2-Isopropyl-6-tert. butyl-phenyl	139/10	— [11]	4-Methacryloylamino-phenyl		73					
4-Methyl-2,6-di-tert. butyl-phenyl	72	— [11]	3-Methacryloylamino-2-methylphenyl		93–94					
2-tert. Butyl-phenyl	58	172/10	4-Methacryloylamino-6-methylphenyl		46					
2,6-Di-tert. butyl-phenyl	136,5	140/2	4-Methoxycarbonyl-phenyl		61–62					
2-Isopropyl-6-tert. butyl-phenyl	134–137/0,8	92	2- <i>A</i> thoxycarbonyl-phenyl		98–100/2,5					
4-Methyl-2,6-di-tert. butyl-phenyl	160/0,2	65	2-Isobutoxycarbonyl-phenyl		102–106/0,4					
2,4,6-Tri-tert. butyl-phenyl	134–137/0,5	84	2- <i>N</i> itrooxycarbonyl-phenyl		56–58					
4-(<i>n</i> -Nonyl)phenyl	134–137/0,8	91	2- <i>O</i> -Naphthoxy carbonyl-phenyl		88–90					
4-Isododecylphenyl	160/0,2	80	2-(2-Chlorophenoxy carbonyl)phenyl		63–64					
4-Vinylophenyl	55/1,5	61	2-(2,4-Dichlorophenoxy carbonyl)phenyl		90 [94]					
4-Cyclohexylophenyl	81	— [26]	2-(2,6-Dichlorophenoxy carbonyl)phenyl		40 [94]					
3-Trifluormethylphenyl	83	— [26]	2-Methoxycarbonyl-6-methylphenyl		77–80					
4-Biphenyl	110	64–67/0,5	2-Athoxycarbonyl-4-chlorophenyl		71 [94]					
2,6-Diphenyl-phenyl	68–70/0,1	91,5	2-(2,6-Dichlorophenoxy carbonyl)-4-chlorophenyl		78					
2,4,6-Triphenyl-phenyl	82–84/2	89	2-(2,6-Dichlorophenoxy carbonyl)-4-chloro-6-methylphenyl		53					
2-Chlorophenyl	99–10/0,10	80	2,4-Di-(methoxycarbonyl)phenyl		98–100					
3-Chlorophenyl	56/0,2	95	2-Morpholinylcarbonyl-phenyl		91–93					
4-Chlorophenyl	100–101/10	85	2-Naphthyl		92–93					
2,4-Dichlorophenyl	66–67	92	2-Naphthyl		99–101					
2,4,6-Tribromphenyl	79–81/0,03	83	1-Naphthyl		36					
3-Chlor-2-methylphenyl	120–121/0,05	90	2-Naphthyl		161/1					
4-Chlor-2-methylphenyl	54–55	97	2-Methoxycarbonyl-naphth-1-yl		131/1,5					
5-Chlor-2-methylphenyl	61–62	88	3-Methoxycarbonyl-naphth-2-yl		97					
6-Chlor-2-methylphenyl	38	95	2-Phenoxy carbonyl-naphth-1-yl		97					
6-Chlor-3-methylphenyl	63	69	3-Phenoxy carbonyl-naphth-2-yl		94–96					
6-Chlor-2,6-di-tert. butylphenyl	88–91/2	82	2-Morpholinylcarbonyl-naphth-1-yl		110–111					
4-Chlor-2,6-di-tert. butylphenyl	71	— [11]	3-Morpholinylcarbonyl-naphth-2-yl		130–131					
4-Cyano-2,6-di-tert. butylphenyl	158/10	— [11]	3-(Diethylaminocarbonyl)naphth-2-yl		148–150					
3-Nitrophenyl	80	78	Anthracenon-1-yl		85–87,5					
4-Nitrophenyl	63	76	4-Hydroxyanthracenon-1-yl		155–157					
4-Nitro-3-methylphenyl	75–76	65	5-Chinolyl		157–159					
2-Methoxyphenyl	57	93/2,3	3-Carbazyl		101					
3-Methoxyphenyl	121–122/10	94	2-Methoxycarbonyl-carbaz-3-yl		124					
	74/0,7	86	3-Methoxyphenyl		158–159					

[a] Falls kein Literaturzitat angegeben ist, stammen die Angaben aus [13–15, 83].
 [b] Falls kein Literaturzitat angegeben ist, stammen die Angaben aus [16, 18, 93].
 Umw.: Die Substanz wandelt sich beim Erhitzen um (Tri- oder Polymerisierung).

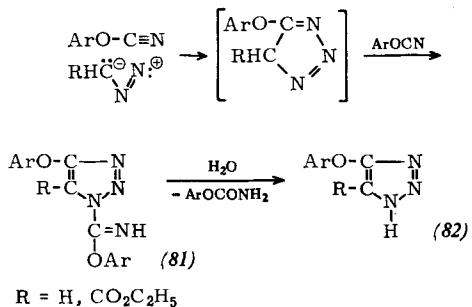
Cyansäurearylester setzen sich mit Natriumazid glatt zu 5-Aryloxy-tetrazolen (79) um [30,43,81,82]. Auch Cyansäurealkylester gehen diese Reaktion ein; die Ausbeuten sind jedoch viel geringer (13 bis 36 %) [30,82].



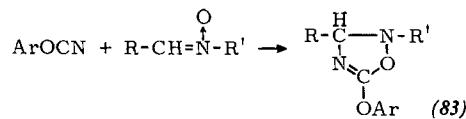
Die 5-Aryloxy-tetrazole sind in 2-Stellung acylierbar; das 2-Benzoylderivat (79a) ging beim Erhitzen in Dimethylformamid unter Stickstoff-Abspaltung in das Oxadiazol (80) über [82].



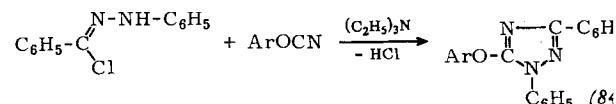
Diazomethan reagiert in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur mit Cyansäurearylestern im Molverhältnis 1:2 zu (81), aus denen beim Verseifen Aryloxy-



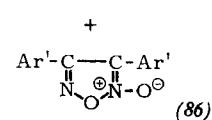
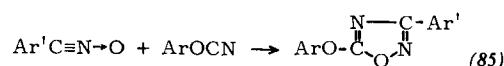
$\text{R} = \text{H}, \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$



Mit in situ hergestellten Nitriliminen reagieren Cyansäurearylester zu 5-Aryloxy-1,3-diphenyl-1,2,4-triazo- len (84) [82].



Aus Hydroxamsäurechloriden oder Nitroalkanen in situ hergestellte Nitriloxide bilden mit Arylcyanat 3-Aryl-5-aryloxy-1,2,4-oxadiazole (85) neben 3,4-Diaryl-1,2,5-oxadiazol-2-oxiden (86) (Dimerisationsprodukte der Nitriloxide) [30,82].



2.3. Elektrophile Additionen

Die elektrophilen Additionen an die OCN-Gruppe der Cyansäurearylester verlaufen weniger leicht als bei den entsprechenden Nitrilen. Bei Alkylierungsversuchen mit Alkylhalogeniden, Sulfonsäureestern und Di-alkylsulfaten kam es zu keiner Umsetzung [83]; lediglich

Tabelle 2. Synthetisierte Cyansäure-alkylester ROCN.

	K_p (°C/Torr) $(F_p$ (°C))	Ausb. (%)		
		durch Thermolyse von Alkoxy-1,2,3,4- thiatriazolen nach [20]	nach [19]	aus Thiocarbamat + HgO [24]
Methylcyanat		60	17	—
Äthylcyanat		91	—	—
n-Propylcyanat		82	—	—
Isopropylcyanat		77	—	—
n-Butylcyanat	57–58/12 [20]	—	78	40 bis 57
Isobutylcyanat		—	73	—
sek.-Butylcyanat		—	77	—
β,β,β -Trichloräthylcyanat	70–71/5 [15]	—	—	93 [15]
β,β,β -Tribromäthylcyanat	73/2,5 [15]	—	—	85 [15]
β,β,β -Trifluoräthylcyanat	32/2 [15]	—	—	80 [15]
β,β -Dichloräthylcyanat	45–48/1 [15]	—	—	55 [15]
Neopentylcyanat	123/185 [25]	—	—	4,4 [25]
1,4-Dicyanato-bicyclo[2.2.2]octan	(155–156) [25]	—	—	41 [25]
1-Cyanato-3-äthoxy-2,2,4,4-te- tramethylcyclobutan	63/0,1 [25]	—	—	30 [25]

triazole (82) erhalten werden [82]. Diazoessigester ($\text{R}=\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) reagiert in gleicher Weise [82].

Aus Nitronen und Arylcyanaten bilden sich in exothermer Reaktion bei Raumtemperatur Δ^4 -1,2,4-Oxadiazoline (83) [43].

[81] DBP. 1216880, Farbenfabriken Bayer AG., E. Mühlbauer, E. Grigat u. R. Pütter (4. Juli 1964).

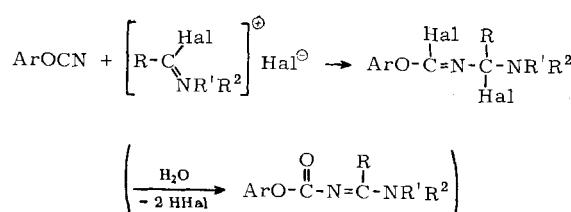
[82] D. Martin u. A. Weise, Chem. Ber. 99, 317 (1966).

mit Triäthyloxonium-fluoroborat wurde in einem Fall aus Phenylcyanat wenig Phenol gebildet [84].

Auch Umsetzungen der Cyansäurearylester mit Acylierungsmitteln und Diazoniumsalzen verliefen ergebnislos. Lediglich zwei Umsetzungen mit elektrophilen Reak-

[83] E. Grigat, unveröffentlicht.

[84] D. Martin, Angew. Chem. 77, 1033 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 985 (1965).



tionspartnern verliefen glatt: Die Addition von *N*-Phenylnitrilium-Salzen führt zu Chinazolinen [84], die Addition von Säureamid-chloriden zu *N*-Amino-halogen-alkylmethyl-iminokohlensäureester-chloriden [85].

2.4. In 2-Stellung substituierte 4*H*-1,3-Benzoxazin-4-one

Bei Carbonsäureestern mit orthoständiger Cyanato-gruppe, z.B. bei (87), erfolgt nach Addition der nucleophilen Reaktionspartner an die OCN-Gruppe zu (88) häufig – teils spontan, teils nach Erhitzen – unter Einbeziehung der COOR-Gruppe Ringschluß zu den bisher fast ausnahmslos unbekannten, in 2-Stellung substituierten 4*H*-1,3-Benzoxazin-4-onen (89) [86]. Ein zweiter Weg zu (89) führt wegen der leichten Austauschbarkeit

Tabelle 3. Mit Halogencyan synthetisierte Cyansäureester bi- und trifunktioneller Phenole.

Cyansäureester	Fp (°C)	Ausb. (%) [a]
1,3-Dicyanatobenzol	80	96
1,4-Dicyanatobenzol	115–116	94 30 [b] [18]
1,3-Dicyanato-5-methylbenzol	72–74	57
1,3-Dicyanato-4-acetylbenzol	78–80	40
1,3,5-Tricyanatobenzol	102	71
1,5-Dicyanatonaphthalin	Umw.	92
1,4-Dicyanatoanthracinon	Umw.	93
4,4'-Dicyanatobiphenyl	131	85
2,2'-Dicyanato-1,1'-binaphthyl	149	41
2,2-Bis(4-cyanatophenyl)propan	82	98
4,4'-Dicyanato-diphenylsulfon	169–170	90
4,4'-Dicyanato-3,3'-dimethoxy-carbonyl-diphenylmethan	100–101	62 [94]
2,2'-Dicyanato-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyläther	107–108	55
[o-NCO-C ₆ H ₄ -O-CH ₂ -Si(CH ₃) ₂ -] ₂ O	(Zers. Öl)	60
1,4-Dicyanato-2,5-di-tert.butyl-benzol	130	— [26]
4,4'-Dicyanato-3,5,3',5'-tetra-tert.butyl-diphenylmethan	206	— [11]
4,4'-Dicyanato-3,5,3',5'-tetra-tert.butyl-diphenyl	263	80 [26]

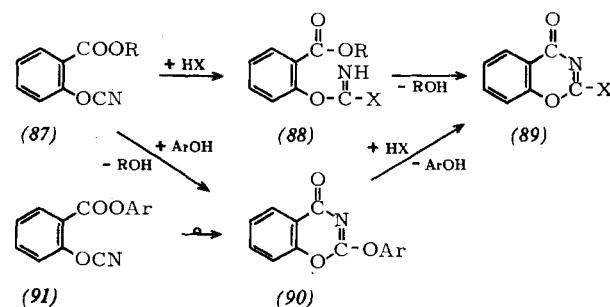
[a] Falls kein Literaturzitat angegeben ist, stammen die Daten aus [13–15, 83].

[b] Lediglich in diesem Fall war die Ausgangsverbindung ein Aryloxy-1,2,3,4-thiatriazol [18].

[85] Dtsch. Pat.-Anm. F 48469 IVb/12o, Farbenfabriken Bayer AG., J. Zirner, E. Grigat u. R. Pütter (18. Februar 1966).

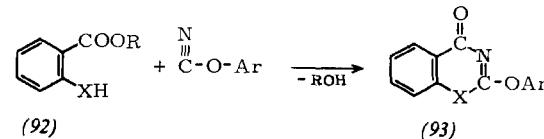
[86] E. Grigat, R. Pütter, K. Schneider u. K. F. Wedemeyer, Chem. Ber. 97, 3036 (1964).

der Aryloxygruppe gegen nucleophile Agentien über die 2-Aryloxy-4*H*-1,3-Benzoxazin-4-one (90), die entweder durch Umlagerung der *o*-Cyanato-arylcardsäure-arylester (91) oder durch Addition von Phenolen an beliebige *o*-Cyanato-arylcardsäureester (87) zugänglich sind [86, 87].



X: NH₂, NHR, NRR' [86, 88, 89], NH–NHR, NH–NRR' [61, 88, 89], NH–NH–COR [61], NHOH, NROH [53, 91], NH–C(SR)=NH [70], NH–NR–CO–NHR' [58], NH–C(SR)=NH [70], NH–NR–CO–NH–NHR' [58], NH–NR–CS–NHR' [74], NH–CN, NR–CN [58], SH, SR [43, 62, 70, 86, 90], O–N=CRR' [141], NH–SO₂R, NH–HSO₂R [49] und HX: CH-acide Verbindungen [43].

Die Herstellung von 1,3-Benzoxazinonen (93), X = O, -thiazinonen (93), X = S, und Chinazolonen (93), X = NH, aus *o*-Hydroxy-, *o*-Mercapto- oder *o*-Amino-aryl-carbonsäureestern (92) und Cyansäurearylestern ist ebenfalls möglich [86, 92].



Eingegangen am 3. März 1966 [A 562]

[87] Dtsch. Pat.-Anm. F 41199 IVd/12p, Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat, R. Pütter, K. Schneider u. K. F. Wedemeyer (6. Nov. 1963).

[88] Dtsch. Pat.-Anm. F 41234 IVd/12p, Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat, R. Pütter, K. Schneider u. K. F. Wedemeyer (8. Nov. 1963).

[89] Dtsch. Pat.-Anm. F 41232 IVd/12p, Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat, R. Pütter, K. Schneider u. K. F. Wedemeyer (8. Nov. 1963).

[90] Dtsch. Pat.-Anm. F 42669 IVd/12p, Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat u. R. Pütter (20. April 1964).

[91] Dtsch. Pat.-Anm. F 41953 IVd/12p, Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat u. R. Pütter (7. Februar 1964).

[92] Dtsch. Pat.-Anm. F 41198 IVd/12p, Farbenfabriken Bayer AG., E. Grigat u. R. Pütter (6. Nov. 1963).

[93] P. Reich u. D. Martin, Chem. Ber. 98, 2063 (1965).

[94] K. Schneider, Farbenfabriken Bayer AG, unveröffentlichte Versuche.