

Interesses stehen. Auch quellfähige Vliese aus Naturstoffen und synthetischen Stoffen können als Matrizen dienen.

*Herrn Professor Holtschmidt und Herrn Professor Ley danken wir für die Förderung dieser Arbeiten, den Herren Dres. Piechota, Patzelt, von Gyzicki und Rothmel für Diskussionen über anwendungstechnische Fragen, Herrn Horacek für verfahrenstechnische Untersuchungen, Herrn Dr. Hentze für die Messung von Quellungswärmen und Wärmetönungen und Herrn Dr. Holm für die Stereoscan-Aufnahmen.*

Eingegangen am 24. April 1972 [A 917]

[1] F. W. A. Kurz, Brit. Pat. 1 054 421 (1964).

[2] N. H. Stark, DBP 1 224 033 (1962).

[3] O. Bayer et al., DRP 728 981 (1937);

Angew. Chem. 60, 257 (1948).

[4] Weiterentwicklungen von Schaumstoffen nach den Grundpatenten von A. Höchtl u. W. Droste [DBP 913 474 (1941)] und K. Zaunbrecher u. H. Barth [DBP 936 113 (1942)].

[5] K. Wagner, DOS 1911 644 (1969).

[6] K. Wagner et al., DOS 1911 643 (1969); 1911 645 (1969); 1953 347 (1969); 2 037 613 (1970).

[7] O. Bayer u. E. Müller, Angew. Chem. 72, 934 (1960); E. Müller, Kaut. Gummi, Kunstst. 18, 67 (1965).

[8] K. Wagner u. M. Dahm, DOS 1911 645 (1969).

[9] K. Wagner u. W. von Bonin, DOS 1 720 747 (1967).

[10] K. Wagner u. M. Dahm, unveröffentlicht.

[11] K. Wagner, DOS 1953 347 (1969).

[12] M. Dahm et al., DOS 2031 160 (1970).

[13] K. Wagner, unveröffentlicht.

## Neue Umsetzungen mit Cyansäureestern

Von Ernst Grigat<sup>[\*]</sup>

*Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet*

Es wird ein Überblick über die Umsetzungen von Cyansäureestern mit Acylierungsmitteln und die Reaktionen der dabei entstehenden *N*-Acyl-iminokohlensäureester-halogenide gegeben und anschließend über Heterocyclen-Synthesen mit Cyansäureestern und deren Folgeprodukten berichtet.

### Einleitung

Seit dem Erscheinen des Übersichtsartikels „Synthese und Reaktionen der Cyansäureester“ im Jahr 1967<sup>[1, 2]</sup> hat sich die Chemie der Cyansäureester noch einmal ausgeweitet. Seinerzeit wurden neben den Herstellungsmethoden die bis dahin erarbeiteten Grundreaktionstypen der Cyansäureester beschrieben, die hier noch einmal zusammengefaßt vorangestellt seien:

A) Nucleophile Reaktionspartner  $H-X$  addieren sich unter milden Bedingungen an die Nitrilgruppe von  $ArO-C\equiv N$  zu Iminokohlensäureester-Derivaten  $ArO-C(=NH)X$ .

B) Unter schärferen Bedingungen spalten sich diese zu  $ArOH$  und  $N\equiv C-X$ , d.h. Cyansäureester können zum Übertragen einer Nitrilgruppe auf nucleophile Reaktionspartner verwendet werden.

C) Durch Addition von Verbindungen mit nucleophilem C-Atom an die Nitrilgruppe der Cyanate werden C-C-Verknüpfungen erreicht.

D) Die Eigenschaft der Cyansäureester, bereitwillig Wasser und Schwefelwasserstoff zu addieren, kann zur intra- und intermolekularen Abspaltung von  $H_2O$  und  $H_2S$  aus organischer Bindung genutzt werden.

E) Die Trimerisationsneigung – auch unter Einbeziehung von Nitrilgruppen anderer Provenienz – eröffnet Möglichkeiten zur Direktsynthese von s-Triazin-Derivaten.

F) Als sehr reaktionsfähige Dipolarophile gehen Cyansäureester unter milden Bedingungen 1,3-dipolare Cycloadditionen ein.

G) Ringschlußreaktionen zu Benzoxazinonen werden bei der Umsetzung von Arylecyanaten mit zur OCN-Gruppe orthoständiger Carboxylester-Funktion mit Nucleophilen erhalten.

H) Die Addition von Elektrophilen an die  $-O-C\equiv N$ -Gruppe gelingt nur in wenigen Sonderfällen.

In der Zwischenzeit ergaben sich Erweiterungen vor allem auf zwei Gebieten:

1. Mit Säurechloriden im weitesten Sinne werden Cyansäureester glatt zu *N*-Acyl-iminokohlensäureester-halogeniden acyliert<sup>[3]</sup>. Diese äußerst reaktiven, neuen Verbindungsklassen eröffnen viele Synthesemöglichkeiten, besonders im Bereich der Heterocyclen und Kohlensäurederivate. – Im ersten Teil dieser Zusammenfassung wird über diese Arbeiten berichtet.

2. Heterocyclen-Synthesen lassen sich nicht nur mit den Reaktionstypen E), F) und G) ausführen. Bei Wahl geeigneter Reaktionspartner können auch die Reaktionstypen A) bis D) zu direkten Heterocyclen-Synthesen dienen. –

[\*] Dr. E. Grigat

Neue Anschrift: Bayer AG, PU-Forschung 2  
4047 Dormagen

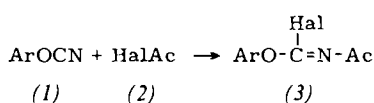
Solche Synthesen sind, soweit sie noch nicht publiziert wurden, Gegenstand des zweiten Teils dieses Artikels.

Neue Einzelergebnisse, die nach den Umsetzungstypen A) bis G) erhalten wurden, werden hier nicht mehr mitgeteilt. Soweit möglich, sind sie in die Tabellen am Ende des Artikels eingearbeitet.

## 1. Umsetzung von Cyansäureestern mit Acylierungsmitteln

### 1.1. Umsetzung mit Säurehalogeniden

Nachdem sich Cyansäureester (1) als recht träge Reaktionspartner gegenüber elektrophilen Reagenzien erwiesen hatten<sup>[1, 2, 4]</sup>, überraschte der Befund, daß sie sich mit Acylhalogeniden (2) verschiedener Art unter zum Teil sehr milden Bedingungen und mit guten Ausbeuten *N*-acylieren lassen<sup>[3]</sup>. Die dabei entstehenden *N*-Acyl-imino-kohlensäureester-halogenide (3) sind überraschend stabil, aber außerordentlich reaktiv.



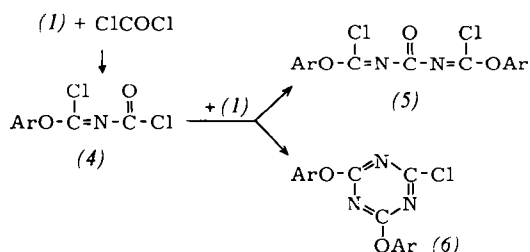
Ac = ClCO-, R-CO-, RO-CO-, Cl-CO-CO-, RO-CO-CO-,

RS-CO-CO-, R<sub>2</sub>N-CO-CO-, Cl<sub>3</sub>C-S-, ClSCO-,  $\left[ \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{NR}_2 \right] \text{X}^\ominus$

Die vielseitige Verwendbarkeit dieser bisher nicht beschriebenen Substanzklasse für weitere Synthesen ist im folgenden dargestellt.

#### 1.1.1. Addition von Phosgen an Cyansäureester

Mischt man Phosgen und (1) in einem inerten Lösungsmittel in äquimolaren Mengen, so erfolgt schon bei 0°C ohne Zugabe eines Katalysators die Umsetzung zu (4). Die Reaktionsprodukte entstehen mit guten Ausbeuten und sind destillierbar<sup>[5]</sup>.

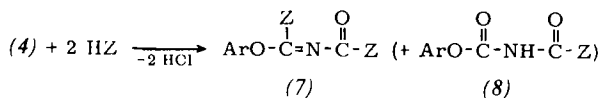


Die Weiterreaktion mit überschüssigem Cyanat (1) führt zu zwei Produkten, die sich in unterschiedlichen Mengenverhältnissen bilden: Im Falle von R =  $\alpha$ -Naphthyl überwiegt (5), im Falle von R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und 4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> dagegen (6).

#### Folgereaktionen:

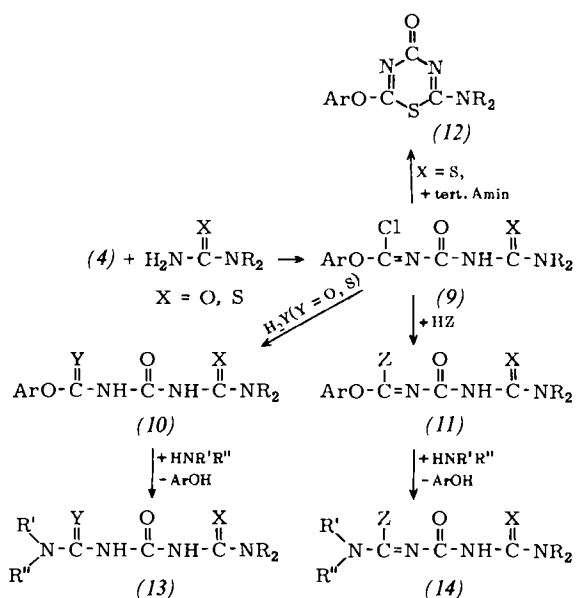
Bei der Verseifung zerfällt (4) in ArOCO-NH<sub>2</sub>, HCl und CO<sub>2</sub>; mit H<sub>2</sub>S wird ArO-CS-NH<sub>2</sub>, bei der Alkoholyse

ArO-CO-NH-CO-Oalk isoliert. Starke Nucleophile substituieren sofort beide Cl-Atome zu (7)<sup>[6]</sup>, wobei C-C-Verknüpfung eintritt, wenn die Gruppe Z eine CH-Acidität aufweist. Ist Feuchtigkeit bei der Reaktion zugegen, wird (8) als Nebenprodukt beobachtet.



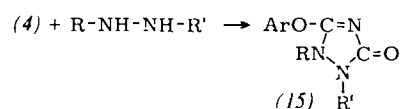
Z = -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -SR, -NR-CN, -NH-NH-CO-NR<sub>2</sub>, -C $\equiv$  (CH-acid)

Mit weniger stark nucleophilen Reaktionspartnern läßt sich die unterschiedliche Reaktivität der beiden Cl-Atome in (4) ausnutzen. So erfolgt mit Harnstoffen oder Thioharnstoffen zunächst nur Umsetzung mit dem der CO-Gruppe benachbarten Cl-Atom zu (9)<sup>[7]</sup>. Dies isolierbare Zwischenprodukt kann dann in einer zweiten Stufe zu (10) verseift<sup>[8]</sup>, mit weiteren nucleophilen Partnern zu (11) umgesetzt oder intramolekular zu (12) cyclisiert werden<sup>[9]</sup>.



Die Austauschbarkeit des Aryloxyrestes in (10) und (11) gegen Amine, Hydrazine, Semicarbazide etc. eröffnet Möglichkeiten zur Synthese von Verbindungen des Typs (13) und (14).

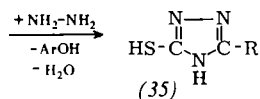
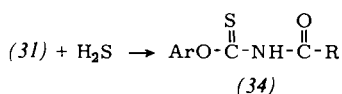
Auch direkte Ringschlußreaktionen von (4) mit geeigneten Reaktionspartnern lassen sich ausführen. Beispiele für die Bildung von 5-gliedrigen Heterocyclen sind die Umsetzungen von (4) mit Hydrazin und seinen Derivaten. Während sich mit Hydrazinen selbst einheitlich die Triazolone (15)



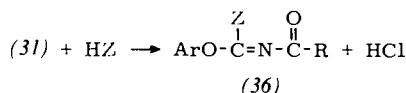
bilden<sup>[10]</sup>, entsteht mit Sulphydraziden eine ganze Palette von Substanzen, (16) bis (20), die mit Ausnahme von (16) alle isoliert und identifiziert werden konnten.



carbaziden, sondern unter Cyclisierung sofort zu den Mercaptotriazolen (35). Ein gleichartiger, spontaner Ringschluß wurde bei (33) nicht beobachtet.



Das Halogenatom in (31) ist leicht auch gegen andere nucleophile Partner austauschbar. Es bilden sich Verbindungen vom Typ (36) [18].

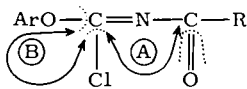


Z = -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -SR, -OR,  
-NHNH-CO-NH<sub>2</sub>, -C(=O)CH<sub>2</sub> (CH-acid)

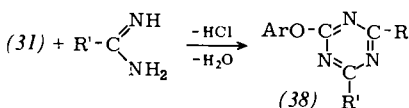
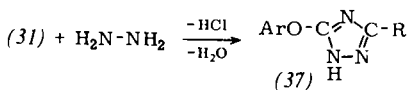
Direkte Heterocyclen-Synthesen mit (31) sind nach zwei Reaktionstypen möglich:

Typ A: Zunächst Substitution des Halogenatoms, dann Ringschluß zur Carbonylgruppe des *N*-Acylrestes unter Wasserabspaltung.

Typ B: Zunächst Substitution des Halogenatoms, dann Ringschluß zum gleichen C-Atom unter Abspaltung des ArO-Restes und Erhaltung der *N*-Acylgruppierung.

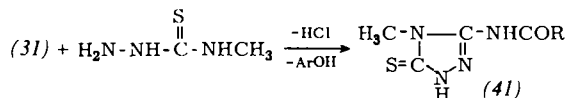
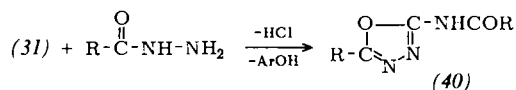
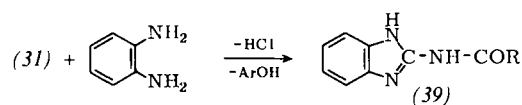


Beispiel für eine 5-Ring-Synthese nach Typ A ist die Umsetzung von (31) mit Hydrazin zum Triazol (37) [19], für eine 6-Ring-Synthese die mit Amidinen zu den s-Triazinen (38) [20].

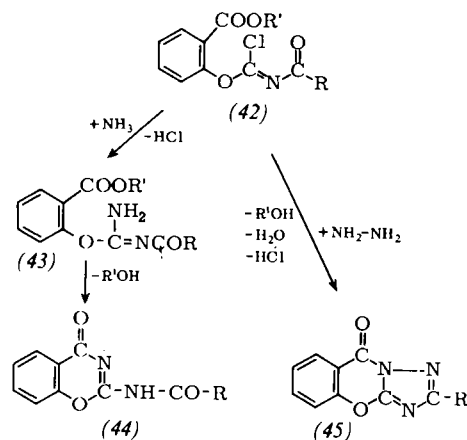


Nach Typ B bilden sich beispielsweise aus (31) und *o*-Phenylendiamin 2-(*N*-Acylamino)benzimidazole (39), mit Acylhydraziden die Oxadiazole (40) [21], mit Thiosemicarbaziden die Triazole (41) [22].

*N*-Acyl-iminokohlensäureester-halogenide mit orthoständiger Carbonsäureester-Funktion (42) zeigen, wie die ihnen zugrundeliegenden Cyansäureester, noch besondere Cyclisierungsreaktionen. Mit NH<sub>3</sub> entstehen über (43) die

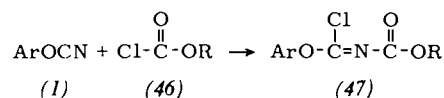


2-Acylamino-benzoxazinone (44) [23], mit Hydrazin direkt die Triazolobenzoxazinone (45) [24].



### 1.1.3. Addition von Kohlensäureester-halogeniden an Cyansäureester

Auch Kohlensäureester-halogenide (46) lassen sich mit guten Ausbeuten an Cyansäureester (1) zu den *N*-Aryloxy- (oder Alkoxy)-carbonyl-iminokohlensäureester-halogeniden (47) addieren [25].

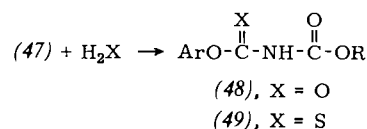


Eine Einschränkung: Kohlensäurealkylester-halogenide (46) mit R = niederes Alkyl zerfallen in Gegenwart von ArOCN in CO<sub>2</sub> und RCl.

Es sei noch einmal auf die Möglichkeit zur Synthese einiger Vertreter der Stoffklasse (47) aus der Additionsverbindung (4) mit Epoxiden (vgl. Abschnitt 1.1.1) hingewiesen.

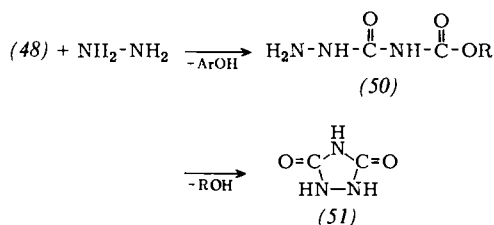
#### Folgereaktionen:

Die Verseifung und die Umsetzung mit H<sub>2</sub>S (oder H<sub>2</sub>S-Spendern wie R-CS-NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>N-CS-NH<sub>2</sub>) führt zu den Produkten (48) bzw. (49) [17].

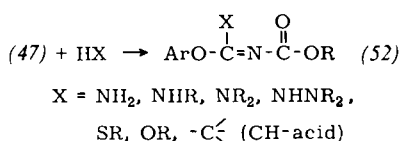


Als Beispiel für die Austauschbarkeit des Aryloxyrestes im Verseifungsprodukt (48) gegen Nucleophile sei wieder die

Umsetzung mit Hydrazin erwähnt. Anders als bei der gleichen Umsetzung mit (37) entsteht hier (besonders im Falle von R = Aryl) neben (50) auch das Ringschluß-Folgeprodukt (51)<sup>[16]</sup>.



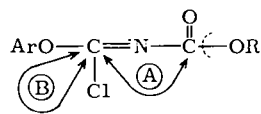
Mit Nucleophilen (HX) bilden sich aus (47) unter HCl-Abspaltung die Verbindungen (52)<sup>[18]</sup>.



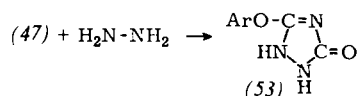
Auch bei (47) sind direkte Heterocyclen-Synthesen nach zwei Reaktionstypen möglich:

Typ A: Zunächst Substitution des Halogenatoms, dann Ringschluß zur Aryloxy-carbonylgruppe unter ROH-Abspaltung.

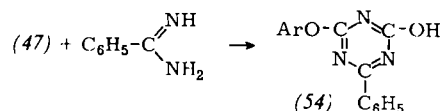
Typ B: Zunächst Substitution des Halogenatoms, dann Ringschluß zum gleichen C-Atom unter Abspaltung des ArO-Restes und Erhaltung der N-Alkoxy- oder Aryloxy-carbonylgruppierung [streng analog (31)].



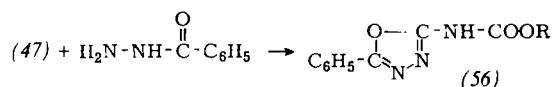
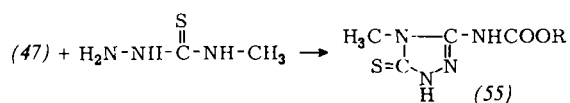
5-Ring-Synthese nach Typ A<sup>[26]</sup>:



6-Ring-Synthese nach Typ A:



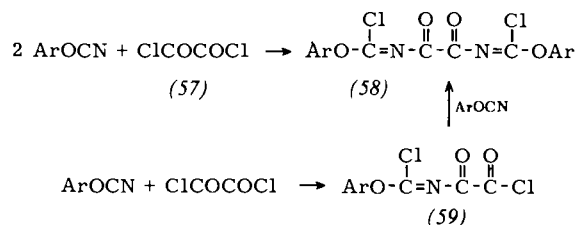
Heterocyclen-Synthesen nach Typ B<sup>[21, 22]</sup>:



#### 1.1.4. Addition von Oxalylchlorid an Cyansäureester

Oxalylchlorid (57) läßt sich mit Cyansäureestern in zwei Produkte überführen<sup>[3]</sup>:

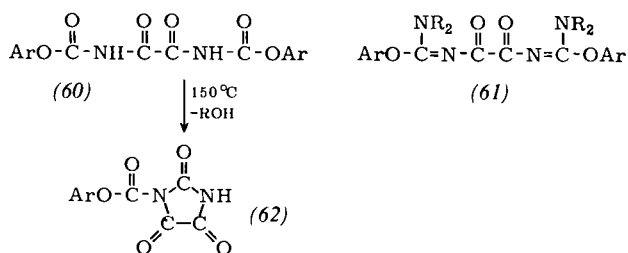
Mit 1/2 mol (57) pro mol ArOCN entsteht einheitlich das 2:1-Additionsprodukt (58)<sup>[27]</sup>, während sich mit einem Überschuß von (57) (2.5 mol) gegenüber ArOCN einheitlich das 1:1-Additionsprodukt (59) bildet<sup>[28]</sup>. Vorteilhaft ist, daß sich jedes der beiden Produkte bei Einhaltung der richtigen Molverhältnisse ohne Verunreinigung durch das andere mit guten Ausbeuten herstellen läßt.



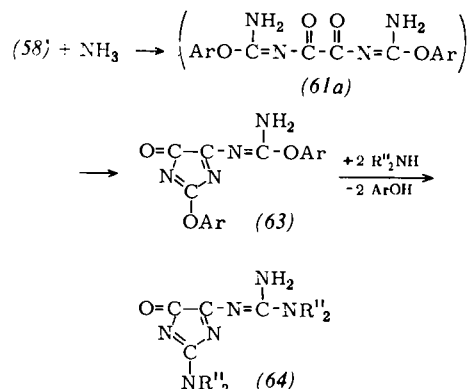
Erwartungsgemäß kann (59) mit weiterem ArOCN in (58) übergeführt werden, womit die Möglichkeit zur Synthese unsymmetrischer Verbindungen (58) eröffnet ist<sup>[29]</sup>.

Einige Umsetzungen mit (58):

Verseifung und Umsetzung mit sekundären Aminen führen zu den Produkten (60) und (61)<sup>[30]</sup>.

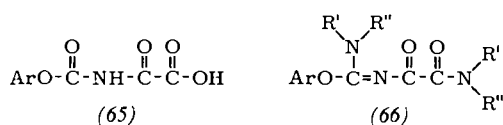


(60) cyclisiert in der Hitze unter Abspaltung von Phenol zu (62). Bei der Umsetzung mit NH<sub>3</sub> wird statt (61a) gleich dessen cyclisiertes Folgeprodukt (63) gebildet, in dem beide ArO-Reste beispielsweise gegen Amin austauschbar sind [zu (64)]<sup>[30]</sup>.

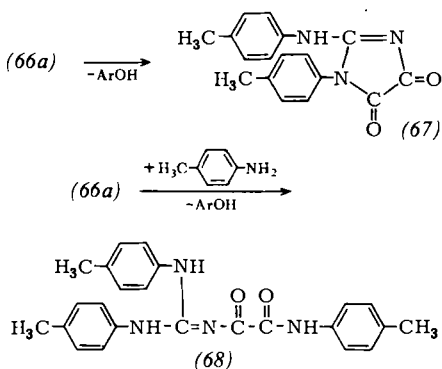


Einige Umsetzungen mit (59):

Verseifung und Umsetzung mit Aminen führen zu den Produkten (65) und (66)<sup>[30, 31]</sup>.

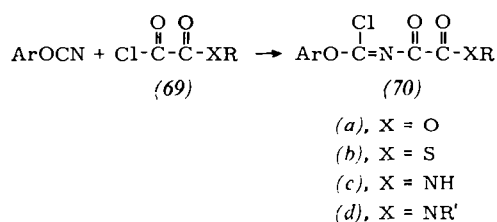


Auch hier ein Beispiel für eine unmittelbar ablaufende Folgereaktion: Mit primären Aminen (z.B. *p*-Toluidin) entstehen neben (66a) [= (66) mit  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R}'' = 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ ] auch Produkte, in denen der ArO-Rest sofort verdrängt wird, und zwar durch Cyclisierung zu (67) oder durch Austausch gegen ein weiteres Mol Amin zu (68)<sup>[30]</sup>.



#### 1.1.5. Addition von Oxalsäurehalbester-chloriden, Oxalsäurehalbthioester-chloriden und Oxalsäurehalbamid-chloriden an Cyansäureester

Die Addition von (69) an ArOCN erfolgt glatt durch Vereinigung der Komponenten in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen bis zu 40°C<sup>[32]</sup>.

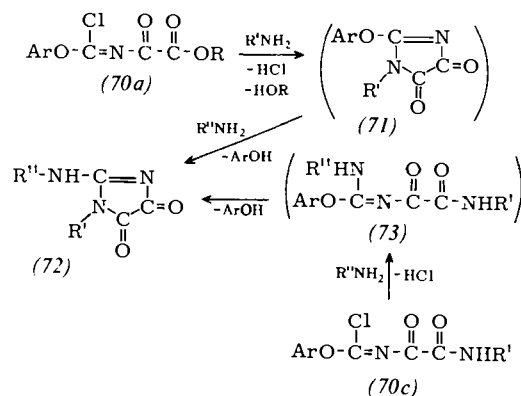


Das Halogenatom in (70) ist wie in den analogen Verbindungen (4), (31), (47), (58), und (59) leicht verseifbar, thiolysierbar und gegen Nucleophile (Amine, Hydrazine, Mercaptane, Thiophenole, CH-acide Verbindungen wie Malodinitril etc.) austauschbar<sup>[33]</sup>. Speziell erwähnt seien hier nur einige direkte Ringschlußreaktionen:

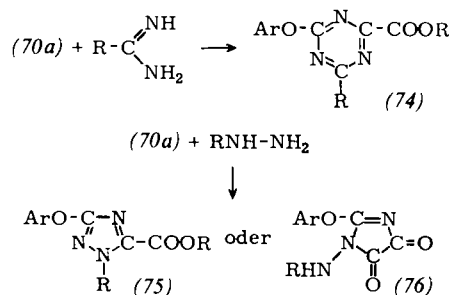
Die Imidazolindione (72) bilden sich

- a) aus (70a) durch Substitution des Cl durch prim. Amin, Cyclisierung unter Abspaltung des Esteralkohols ROH und Verdrängung des ArO-Restes durch ein weiteres Mol Amin [(71) nicht isolierbar, daher hierbei immer  $\text{R}' = \text{R}''$ ];
- b) aus (70c) durch Substitution des Halogens durch Amin

und anschließende Cyclisierung unter ArOH-Abspaltung (hierbei kann  $\text{R}' \neq \text{R}''$  sein).

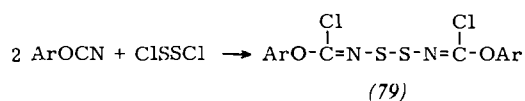
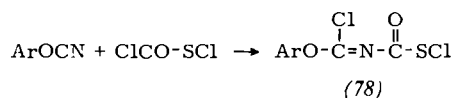
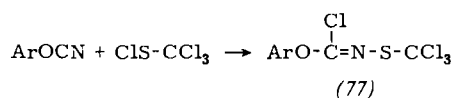


Amidine reagieren mit (70a) einheitlich zu den s-Triazin-carbonsäureestern (74)<sup>[20]</sup>, wogegen mit Hydrazinen aus (70a) mit mäßigen Ausbeuten teils unter HCl- und H<sub>2</sub>O-Austritt die Triazolcarbonsäuren (75), teils unter HCl- und ROH-Austritt die *N*-Aminoimidazoldion-Derivate (76) gebildet werden.



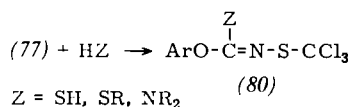
#### 1.1.6. Addition von Sulfensäurehalogenid-Derivaten an Cyansäureester<sup>[34-36]</sup>

CICO-SCl addiert sich zwar nicht über die Sulfensäurechlorid-Gruppierung an die OCN-Gruppe [zu (78)]<sup>[37]</sup>, wird aber wegen seiner Ähnlichkeit mit den anderen Verbindungen hier miterwähnt. Die drei Verbindungsklassen (77) bis (79) entstehen mit recht guten Ausbeuten beim Erhitzen der Komponenten in inerten Lösungsmitteln auf Temperaturen von 30 bis 80°C. Die Verbindungen (77) sind im allgemeinen im Vakuum destillierbar, (78) und (79) dagegen zersetzen sich bei der Destillation. Sie werden – sofern ölig – als Rohprodukte weiter umgesetzt; kristalline Produkte (78) und (79) können durch Umkristallisation gereinigt werden. Die Haltbarkeit beider Stoffklassen ist begrenzt, sie zersetzen sich langsam beim Aufbewahren.

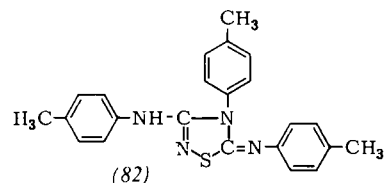
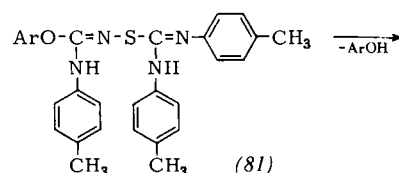
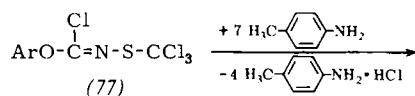


Umsetzungen mit (77)<sup>[37]</sup>:

Beim Verseifen spaltet der  $-S-CCl_3$ -Rest ab. Man erhält das Carbamat  $ArO-CO-NH_2$ . Dagegen bleibt bei der Substitution des Imidchlorid-Halogens durch einige andere Nucleophile [zu (80)] das Molekülgerüst intakt:



Mit primärem aromatischem Amin (*p*-Toluidin) werden selbst die  $-CCl_3$ -Halogene substituiert. Mit guter Ausbeute entsteht (81), das sich schon bei geringem Erwärmen in Lösung zum Thiadiazol-Derivat (82) cyclisiert.



Zwei Anmerkungen zu den Abschnitten 1.1.1 bis 1.1.6:

1. Die vorangehende Zusammenfassung sollte einen Überblick über die Umsetzungsmöglichkeiten der Cyansäureester mit Acylhalogeniden und die vielseitige Verwendbarkeit der dabei entstehenden Produkte, vor allem zur Synthese von Heterocyclen, geben. Es sind daher weder alle Acylierungsmittel, die an Cyansäureester addiert wurden, noch alle Folgereaktionen der einzelnen *N*-Acylierungsprodukte lückenlos aufgeführt worden.

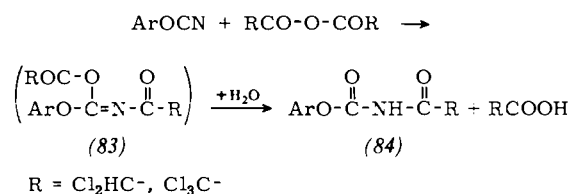
2. Disubstituierte Cyanamide lassen sich wie die Cyansäureester *N*-acylieren. Es wurden mit guten Ausbeuten die den Verbindungen (31)<sup>[38]</sup>, (47)<sup>[39]</sup>, (59)<sup>[40]</sup>, (70)<sup>[41]</sup>, (77)<sup>[42]</sup> und (78) analogen Substanzklassen erhalten, in denen jeweils statt  $ArO-$  der  $R_2N-$ Rest steht. Die Schilderung der Folgereaktionen dieser *N*-Acyliminokohlensäureamid-chloride würde den gleichen Umfang haben wie die obige. Deshalb sei hier nur darauf hingewiesen, daß in nahezu allen Fällen die Umsetzungen gleichartig ablaufen wie bei den  $Ar-O$ -Analogen, einschließlich der beobachteten Heterocyclen-Synthesen. Soweit möglich, werden die Umsetzungsprodukte in den abschließenden Tabellen erfaßt.

Die *N*-Acylierung der Rhodansäureester ist diffiziler, gelang aber ebenfalls in einigen Fällen ( $ClCOCH_3$ ,  $ClCOCOCI$ ).

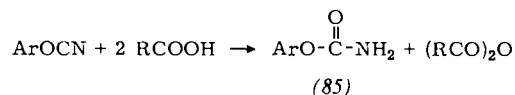
## 1.2. Umsetzung mit Säureanhydriden

### 1.2.1. Anhydride unsubstituierter aliphatischer oder aromatischer Monocarbonsäuren

Mit diesen Verbindungen setzen sich Cyansäureester nicht um<sup>[43]</sup>. Anhydride besonders saurer Carbonsäuren ( $Cl_2HC-COOH$ ;  $CCl_3COOH$ ) dagegen addieren sich, den Säurechloriden analog, an die Nitrilgruppe der Cyansäureester. Die Primäraddukte (83) konnten dabei nicht rein erhalten werden, weil sie als starke Acylierungsmittel sofort Spuren  $H_2O$  zur Carbonsäure acylieren und sich beim Destillieren zersetzen. Mit guten Ausbeuten isoliert wurden die *N*-acylierten Carbamate (84).

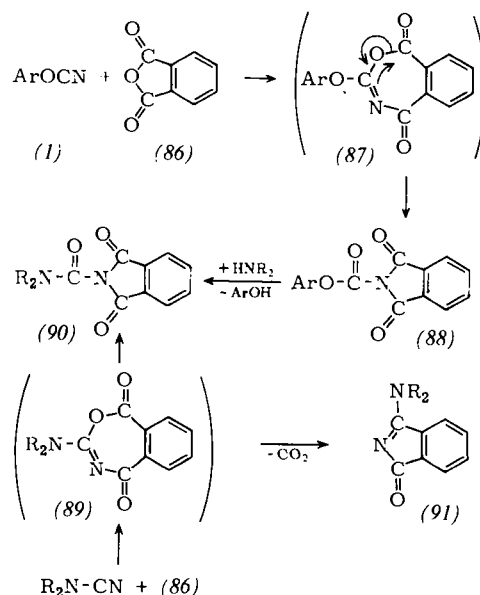


Die entstehende Carbonsäure wird mit Cyansäureester unter gleichzeitiger Carbamatbildung (85) wieder in ihr Anhydrid zurückverwandelt<sup>[43]</sup>.



### 1.2.2. Anhydride aromatischer und cycloaliphatischer *o*-Dicarbonsäuren

Diese Verbindungen reagieren mit Cyansäureestern direkt zu cyclischen *N*-Aryloxycarbonyl-dicarbonsäureimiden. Die Reaktion dürfte ebenfalls über eine primäre *N*-Acylierung der  $-O-C \equiv N$ -Gruppe verlaufen. Das nicht faßbare Zwischenprodukt (87) stabilisiert sich unter intramoleku-



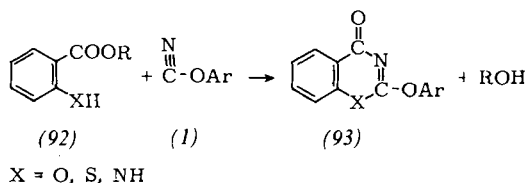
larer Umacylierung zu (88)<sup>[44, 45]</sup>. Das Durchlaufen des 7-Ringes als Zwischenstufe wird wahrscheinlich gemacht durch die Isolierung des Nebenproduktes (91) bei der völlig analog verlaufenden Umsetzung von Cyanamiden mit (86) zu (90)<sup>[46]</sup>. Die Entstehung von (91) ist leicht erklärbar durch Eliminierung von CO<sub>2</sub> aus (89). (88) kann mit Amin unter Verdrängung des ArO-Restes in (90) übergeführt werden.

## 2. Weitere Heterocyclus-Synthesen mit Cyansäureestern

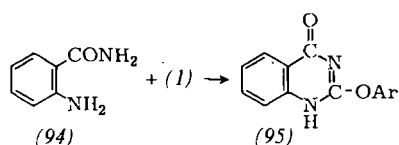
### 2.1. Ortho-difunktionelle Benzolderivate als Reaktionspartner

#### 2.1.1. Aromatische *o*-Hydroxy-, *o*-Mercapto- und *o*-Aminocarbonsäure-Derivate

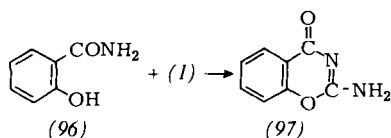
Wie schon früher mitgeteilt<sup>[47]</sup>, verläuft die Umsetzung von *o*-Hydroxy-, *o*-Mercapto- und *o*-Aminocarbonsäureestern (92) mit Cyansäureestern unter Abspaltung des Esteralkohols gleichartig jeweils zu den 2-Aryloxy-4*H*-1,3-benzoxazinonen, -benzthiazinonen oder -chinazolonen (93).



Die Säureamide dagegen reagieren unterschiedlich. Den Estern analog verhält sich nur das Anthranilsäureamid (94), das unter NH<sub>3</sub>-Abspaltung in das 2-Aryloxy-chinazolon (95) übergeführt wird.

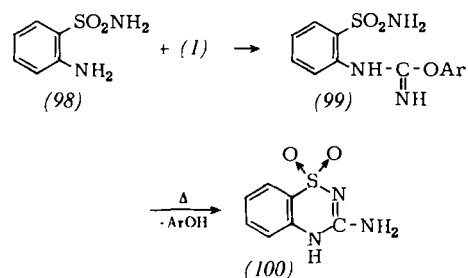


Dagegen erfolgt der Ringschluß beim Salicylsäureamid (96) so, daß der Aryloxy-Rest abgespalten und die Amid-NH<sub>2</sub>-Gruppe in den Ring eingebaut wird. Es bildet sich (97).

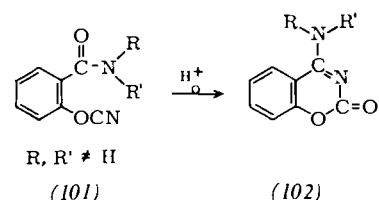


Gleichartig verhält sich *o*-Aminobenzolsulfonamid (98), bei dem sich über das isolierbare Primäradditionsprodukt (99) der Amino-Heterocyclus (100) bildet<sup>[48]</sup>. In beiden Fällen fungiert der Cyansäureester nur als C≡N-Gruppen-Donor.

Erwähnt sei noch die Umlagerung der sich von sek. Aminen ableitenden Salicylamid-cyanate (101) in wasserfreien Lösungsmitteln unter dem katalytischen Einfluß von Protonen-

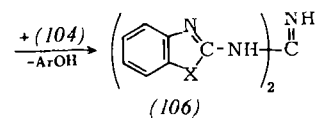
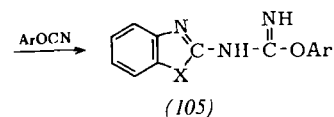
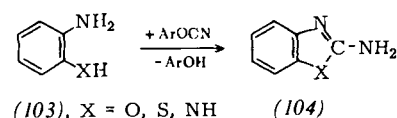


und Lewis-Säuren, die zu den 4-Amino-1,3-benzoxazin-2-onen (102) führt<sup>[49]</sup>.

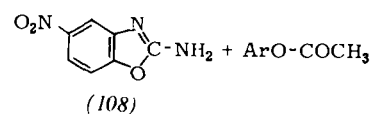
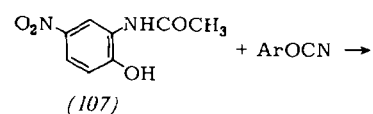


#### 2.1.2. *o*-Hydroxy-, *o*-Mercapto- und *o*-Amino-aniline

Schon bei Raumtemperatur erhält man aus (103) mit ArOCN in exothermer Reaktion die Amino-Heterocyclus (104). Als Folgeprodukte treten manchmal auch (105) und (106) auf. Die Cyansäureester fungieren, wie bei der Bildung von (97) und (100), auch hier nur als CN-Gruppenüberträger (vgl. Einleitung, Grundreaktionstyp B). Die übertragene Cyangruppe wird so eingebaut, daß



sie im Ringschlußprodukt in der ≡C-NH<sub>2</sub>-Gruppierung wiederzufinden ist. Wenn zum Aufbau eines Heterocyclus die Gruppierung ≡C-NH<sub>2</sub> fehlt, kann man ganz allge-



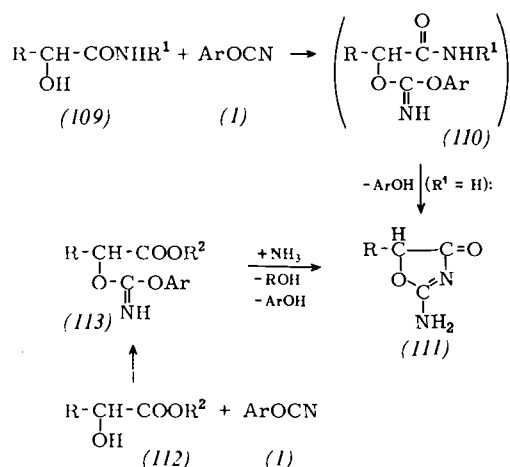
mein empfehlen, Cyansäureester zu ihrer Einführung zu verwenden (vgl. Abschnitt 2.1.3).

Am Beispiel von (107) wurde der Einfluß einer Acylierung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe auf den Ablauf der Reaktion untersucht. Sie verhindert den Ringschluß zu (108) nicht; sie wird abgespalten. In wasserfreiem Medium acyliert sie das freierwende Phenol.

## 2.2. Aliphatische Carbonsäurederivate mit funktioneller Gruppe in $\alpha$ -Stellung als Reaktionspartner

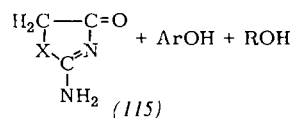
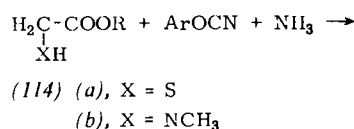
### 2.2.1. $\alpha$ -Hydroxy-, $\alpha$ -Mercapto- und $\alpha$ -Aminocarbonsäure-ester und -amide

Bei Raumtemperatur reagiert Mandelsäureamid (109),  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}$ , in Gegenwart von NaOH mit Cyansäureester sofort zum Amino-oxazolon (111),  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  [50]. Die Reaktion dürfte über das nicht isolierte



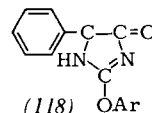
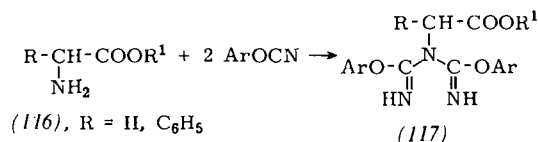
Zwischenprodukt (110) verlaufen, da eine Addition von Cyanat an Carbonsäureamide unter so milden Bedingungen bisher in keinem anderen Fall beobachtet werden konnte. Mit Mandelsäure-*N*-äthylamid (109),  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ , ist (110),  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ , das Endprodukt der Reaktion. Ein Ringschluß konnte nicht erzwungen werden.

(111) entsteht auch mit guter Ausbeute, wenn man die Reaktionslösung aus dem Ester (112) und (1) in Ammoniakwasser eingießt [50]. Aus Mercaptoessigsäureester (114a), Cyansäureester und Ammoniak dagegen erhält man das entsprechende Thiazol (115a) nur mit sehr geringer Ausbeute.



Auch  $\alpha$ -(Methylamino)essigsäureester (114b) ergibt, der gleichen Prozedur unterworfen, mit befriedigender Ausbeute einen Ringschluß zu (115b).

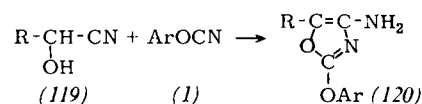
Dagegen verhält sich die  $\text{NH}_2$ -Gruppe in  $\alpha$ -Aminocarbonsäureestern (116) wie ein primäres Amin und addiert



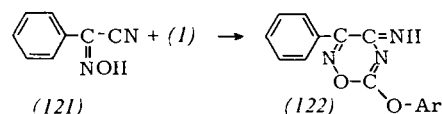
sofort 2 mol Cyanat zu (117). Im Falle von  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  ließ sich mit Alkohol als Lösungsmittel auch (118) isolieren.

### 2.2.2. $\alpha$ -Hydroxy-, $\alpha$ -Hydroxyimino-benzonitril

Mandelsäurenitril (119) und Cyansäureester (1) setzen sich in Gegenwart von Triäthylamin schon in der Kälte direkt zum Aminooxazol (120) um, einer überraschend instabilen Verbindung, die auch nach sofortiger Reinigung durch Umkristallisation rasch vergilbt und sich zersetzt.

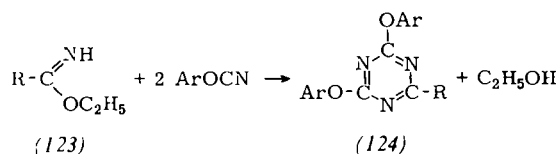


Praktisch quantitativ entsteht aus  $\alpha$ -Hydroxyimino-benzonitril (121) und (1) ebenfalls in Gegenwart von Triäthylamin das Oxadiazin-Derivat (122), das sich beim Stehen langsam zersetzt.

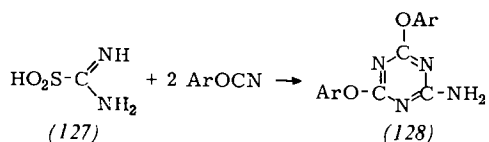
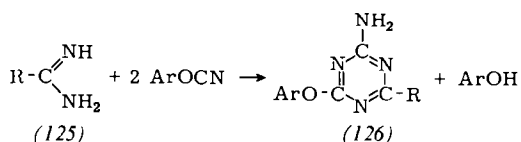


## 2.3. Iminocarbonsäure-Derivate als Reaktionspartner

Iminoäther (123) reagieren in jedem Mischungsverhältnis gleich mit 2 mol  $\text{ArOCN}$  (1) zu den s-Triazinen (124). Dabei werden beide Moleküle (1) eingebaut, während die  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -Gruppe des Iminoäthers abspaltet [51].

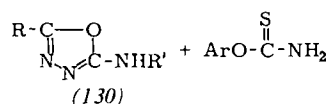
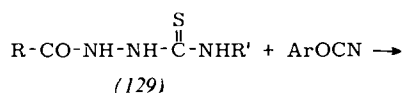


Bei der Umsetzung der Amidine (125) zu (126) dagegen wird 1 mol ArOCN eingebaut, während das zweite mol nur seine CN-Gruppe überträgt<sup>[52]</sup>. Eine Ausnahme ist das spezielle „Amidin“ (127), das beim Ringschluß zu (128) seinen –SO<sub>2</sub>H-Rest verliert.



## 2.4. Ringschluß durch H<sub>2</sub>S-Entzug mit ArOCN

Lediglich als H<sub>2</sub>S-Acceptor fungiert Cyansäureester bei der Umsetzung mit *N*-Acylthiosemicarbaziden (129). Nach der H<sub>2</sub>S-Abspaltung stabilisiert sich das Restmolekül unter Ringschluß zum Aminooxadiazol (130)<sup>[53]</sup>.

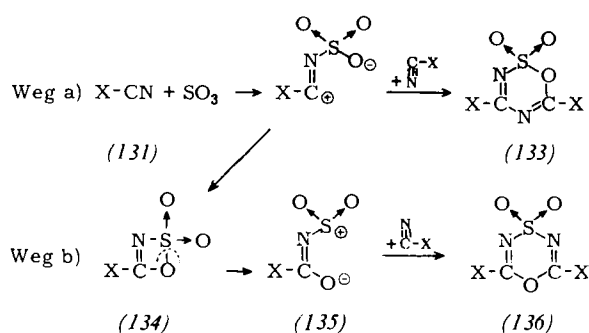


## 2.5. Ringschluß durch 1,4-dipolare Cycloaddition

Die Möglichkeiten, Cyansäureester als Dipolarophile in die 1,3-dipolare Cycloaddition einzusetzen, wurden bereits erschöpfend beschrieben<sup>[1,2a]</sup>.

Ein Beispiel, daß Cyansäureester auch im Sinne einer 1,4-dipolaren Cycloaddition reagieren können, bietet deren Umsetzung mit SO<sub>3</sub>. Dabei wird zunächst durch die Addition des SO<sub>3</sub> an 1 mol ArOCN der Dipol gebildet, mit dem dann ein zweites mol ArOCN als Dipolarophil reagiert. Für die Struktur des Endproduktes gibt es zwei Möglichkeiten:

Bei der Umsetzung von Benzonitril (131), X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, mit SO<sub>3</sub> bildet sich nach Weg a) das unsymmetrische Oxathia-

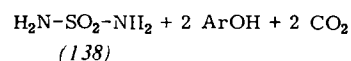
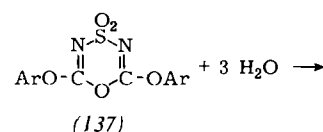


diazin (133)<sup>[54]</sup>, aus Chlorcyan (131), X = Cl, und SO<sub>3</sub> entsteht dagegen nach dem von Huisgen formulierten Weg b) das symmetrische Isomer (136)<sup>[55]</sup>.

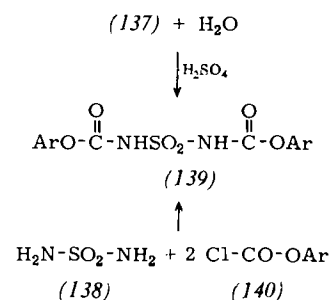
Daß die Umsetzung der Cyansäureester mit SO<sub>3</sub> dem Weg b) folgt und zu den symmetrischen Verbindungen (137), X = ArO, führt<sup>[56]</sup>, wird durch die folgenden Befunde gesichert<sup>[57]</sup>:

a) Bei der Umsetzung von Cyanamiden (131), X = NR<sub>2</sub>, mit SO<sub>3</sub><sup>[58]</sup> entstanden in einem Falle [X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] beide Isomere (133) und (136)<sup>[59]</sup>. Damit wurde eine Zuordnung der Produkte zu den Alternativstrukturen möglich (IR-bandenärmere Substanz hat die symmetrische Struktur). Ein durch Austausch beider ArO-Reste im Produkt aus ArOCN und SO<sub>3</sub> gegen –N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erhaltenes Oxathiadiazin war identisch mit dem symmetrischen (136), X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, der beiden Cyanamid-Reaktionsprodukte.

b) Milde alkalische Hydrolyse (Kalkmilch, 40°C) ergab quantitativ (138).



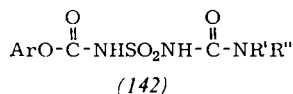
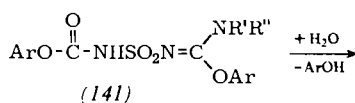
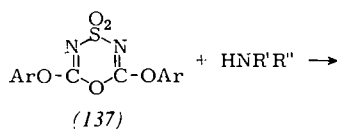
c) Saure Hydrolyse (96-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) führt zu (139), dessen Struktur durch unabhängige Synthese aus (138) und (140) gesichert wurde.



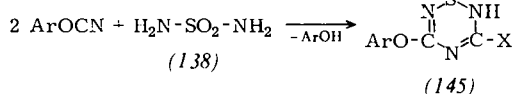
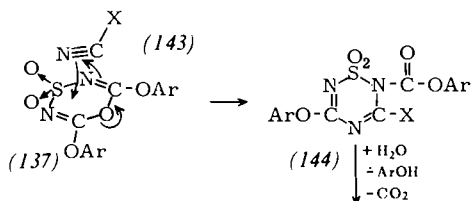
Weitere Umsetzungen mit (137):

Der Austausch der Aryloxygruppen gegen –N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unter Erhaltung der Ringstruktur bei der Umsetzung von (137) mit Dimethylamin [vgl. obigen Absatz a)] ist eine Ausnahme. In der Regel addieren sich Amine an eines der C-Atome in (137), und unter Ringöffnung entsteht (141)<sup>[60]</sup>, das zu (142) verseift werden kann. Erst bei erhöhter Temperatur wird einer der Aryloxyreste von (141) gegen ein zweites mol Amin ausgetauscht.

Verbindungen (143), X = OH, SH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CN, mit einer Nitrilgruppe setzen sich in Form ihrer Alkalisalze schon bei Raumtemperatur mit sehr guten Ausbeuten mit (137) um. Sie lagern sich formal so zwischen C und N des



Oxathiadiazin-Ringes, daß unter dessen Aufspaltung ein neues Thiatriazin-System (144) entsteht<sup>[59]</sup>. Mit X = -OH, -NH<sub>2</sub> und -CH<sub>2</sub>CN bleibt die Reaktion auf der Stufe



X = OH, SH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CN

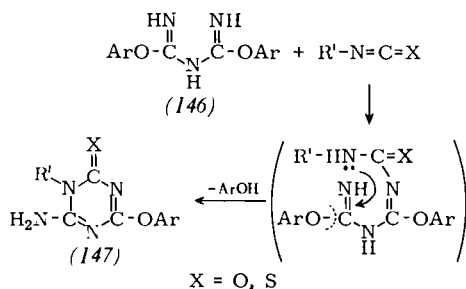
(144) stehen, mit X = -SH bildet sich sofort das Verseifungsprodukt (145)<sup>[59]</sup>. Ein weiterer Weg zu (145) mit X = NH<sub>2</sub> ist die Umsetzung von ArOCN mit Sulfodiamid (138)<sup>[61]</sup>.

## 2.6. Heterocyclen-Synthesen mit Cyansäureester-Folgeprodukten

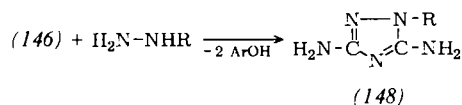
Einige Heterocyclen-Synthesen, die durch Folgeprodukte der Cyansäureesterchemie zugänglich wurden, seien zum Schluß aufgeführt.

### 2.6.1. Aus dem 2 : 1-Additionsprodukt (146) von ArOCN an NH<sub>3</sub>

Schon bei Raumtemperatur bilden sich in exothermer Reaktion aus (146) und Isocyanaten oder Senfölen direkt die s-Triazin-Derivate (147)<sup>[62, 63]</sup>.

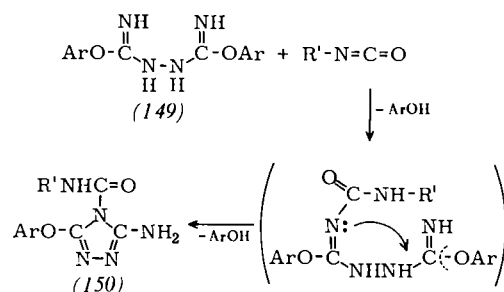


Mit Hydrazinen werden, ebenfalls bei Raumtemperatur, beide ArO-Reste ausgetauscht zu (148).



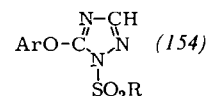
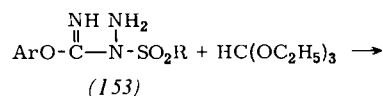
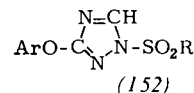
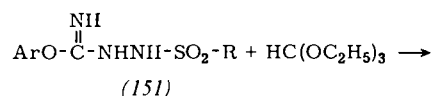
### 2.6.2. Aus dem 2 : 1-Additionsprodukt (149) von ArOCN an NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>

Die Triazole (150) erhält man erst bei Temperaturen oberhalb 100°C aus den Komponenten. Die Ausbeuten sind gut<sup>[64]</sup>.



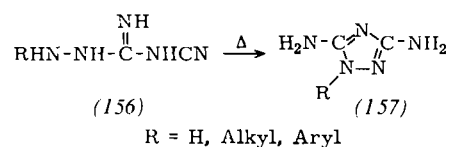
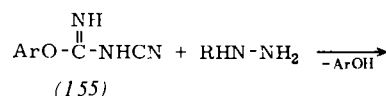
### 2.6.3. Aus den Additionsprodukten (151) und (153) von ArOCN an Sulfhydrazid<sup>[65]</sup>

Erhitzt man (151) oder (153) in siedendem Orthoameisensäure-äthylester, so entstehen die Triazole (152) bzw. (154). Die Ausbeuten sind am besten, wenn der entstehende Alkohol während der Reaktion abdestilliert wird<sup>[66]</sup>.



### 2.6.4. Aus dem Additionsprodukt (155) von ArOCN an Cyanamid

In (155) ist, wie in den meisten der Iminokohlensäure-Derivate (vgl. Abschnitt 2.6.1), der Aryloxyrest gegen



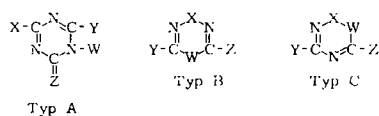
Nucleophile austauschbar. Beim Verrühren mit Hydrazinen bei Raumtemperatur erhält man glatt die Cyanoaminoguanidine (156), die teils schon bei längerem Stehen (R = H), teils beim Erhitzen (R = Alkyl, Aryl) zu (157) cyclisieren.

Tabelle 1. s-Triazine.



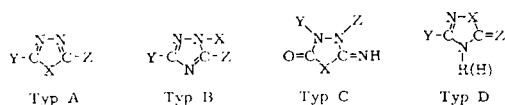
| X                | Y                | Z                | Herstellungsweg  | Lit. [67] |
|------------------|------------------|------------------|--|-----------|
| OAr              | OAr              | -OAr             | 3 ArOCN  | [A]       |
| -OAr             | -OAr             | -OH              | 2 ArOCN + HOCN   | [A]       |
| OAr              | OAr              | -NH <sub>2</sub> | a) 3 ArOCN + NH <sub>3</sub>   | [A]       |
|                  |                  |                  | b) 2 ArOCN + H <sub>2</sub> N-CN                                       | [A]       |
| OAr              | OAr              | -NR <sub>2</sub> | 3 ArOCN + HNR <sub>2</sub>   | [A]       |
| -OAr             | OAr              | -Cl              | 2 ArOCN + COCl <sub>2</sub>  | [B]       |
| -OAr             | OAr              | -R               | a) 2 ArOCN + R-C(=NH)-OR   | [B]       |
|                  |                  |                  | b) 2 ArOCN + NH <sub>3</sub> , dann + R-COCl                           | [68]      |
| -OAr             | -OAr             | -H               | 2 ArOCN + NH <sub>3</sub> , dann + HC(OR) <sub>3</sub>                 | [B]       |
| OAr              | -OH              | -OH              | ArOCN + 2 HOCN   | [A]       |
| OAr              | -SH              | -SH              | ArOCN + 2 HSCN   | [A]       |
| OAr              | -NH <sub>2</sub> | -NH <sub>2</sub> | a) ArOCN + H <sub>2</sub> N-C(=NH)-NHCN                                | [A]       |
|                  |                  |                  | b) 2 ArOCN + H <sub>2</sub> N-C(=NH)-NH <sub>2</sub>                   | [A]       |
| -OAr             | NH <sub>2</sub>  | -SR              | ArOCN + H <sub>2</sub> N-C(=NH)-SR                                     | [A]       |
| OAr              | SH               | -OH              | ArOCN + COCl <sub>2</sub> , dann + H <sub>2</sub> N-CS-NH <sub>2</sub> | [B]       |
| -OAr             | OH               | -R               | ArOCN + COCl <sub>2</sub> (oder ClCOOR), dann + Amidin                 | [B]       |
| -OAr             | -R               | -R'              | ArOCN + RCOCl, dann + Amidin   | [B]       |
| -OAr             | -R               | -COOR            | ArOCN + ClCOCOOR, dann + Amidin  | [B]       |
| OAr              | R                | -NH <sub>2</sub> | 2 ArOCN + Amidin   | [B]       |
| -NR <sub>2</sub> | -R               | -COOR            | R <sub>2</sub> N-CN + ClCOCOOR, dann + Amidin                          | [20]      |
| NR <sub>2</sub>  | -R'              | -R''             | R <sub>2</sub> N-CN + RCOCl, dann + Amidin                             | [20]      |
| -NR <sub>2</sub> | OH               | -R               | R <sub>2</sub> N-CN + ClCOOR, dann + Amidin                            | [69]      |

Tabelle 2. 6-Ring-Heterocyclusen mit drei und vier Heteroatomen.



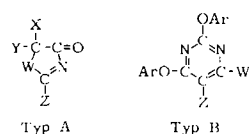
| W             | X                | Y                | Z                   | Herstellungsweg   | Lit. [67] |
|---------------|------------------|------------------|---------------------|---|-----------|
| <b>Typ A:</b> |                  |                  |                     |   |           |
| -R            | -OH              | OAr              | =S                  | ArOCN + COCl <sub>2</sub> , dann + RNH-CS-NH <sub>2</sub>                           | [B]       |
| R, -H         | -OH              | -NR <sub>2</sub> | =S                  | ArOCN + COCl <sub>2</sub> , dann + RNH-CS-NH <sub>2</sub> , dann + HNR <sub>2</sub> | [B]       |
| -R            | -OAr             | -NH <sub>2</sub> | =O                  | 2 ArOCN + NH <sub>3</sub> , dann + R-N=C=O  | [B]       |
| -R            | -OAr             | NH <sub>2</sub>  | =S                  | 2 ArOCN + NH <sub>3</sub> , dann + R-N=C=S  | [B]       |
| <b>Typ B:</b> |                  |                  |                     |   |           |
| >NH           | >CRR'            | -OAr             | -SH                 | ArOCN + NH <sub>4</sub> SCN + R-CO-R'   | [A]       |
| >O            | >SO <sub>2</sub> | -OAr             | OAr                 | 2 ArOCN + SO <sub>3</sub>   | [B]       |
| >S            | >C=O             | -OAr             | OAr'                | ArOCN + COCl <sub>2</sub> , dann + Ar'O-CS-NH <sub>2</sub>                          | [B]       |
| >S            | >C=O             | -OAr             | -R                  | ArOCN + COCl <sub>2</sub> , dann + R-CS-NH <sub>2</sub>                             | [B]       |
| >NH           | >SO <sub>2</sub> | OAr              | -NH <sub>2</sub>    | ArOCN + H <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>                             | [B]       |
| >NH           | >SO <sub>2</sub> | OAr              | -SH                 | 2 ArOCN + SO <sub>3</sub> , dann + HSCN   | [B]       |
| <b>Typ C:</b> |                  |                  |                     |   |           |
| >N-COOAr      | >SO <sub>2</sub> | -OAr             | -OH                 | 2 ArOCN + SO <sub>3</sub> , dann + HOCN   | [B]       |
| >N-COOAr      | >SO <sub>2</sub> | -OAr             | -NH <sub>2</sub>    | 2 ArOCN + SO <sub>3</sub> , dann + H <sub>2</sub> N-CN                              | [B]       |
| >N-COOAr      | >SO <sub>2</sub> | OAr              | -CH <sub>2</sub> CN | 2 ArOCN + SO <sub>3</sub> , dann + NC-CH <sub>2</sub> -CN                           | [B]       |

Tabelle 3. 5-Ring-Heterocyclen mit drei Heteroatomen.



| X                      | Y                                | Z                                  | Herstellungsweg  | Lit. [67] |
|------------------------|----------------------------------|------------------------------------|--|-----------|
| <b>Typ A:</b>          |                                  |                                    |  |           |
| $>\text{O}$            | $\text{NH}_2$                    | $-\text{R}$                        | $\text{ArOCN} + \text{R}-\text{CO}-\text{NHNH}_2$  | [A]       |
| $>\text{O}$            | $\text{NHR}'$                    | $-\text{R}$                        | $\text{ArOCN} + \text{R}-\text{CO}-\text{NHNH}-\text{CS}-\text{NHR}'$  | [B]       |
| $>\text{O}$            | $-\text{NHCO}(\text{O})\text{R}$ | $-\text{R}'$                       | $\text{ArOCN} + \text{ClCO}(\text{O})\text{R}$ , dann $+ \text{R}'\text{CONHNH}_2$                           | [B]       |
| $>\text{S}$            | $-\text{NH}_2$                   | $-\text{R}$                        | $\text{ArOCN} + \text{R}-\text{CS}-\text{NHNH}_2$  | [A]       |
| $>\text{NH}$           | $-\text{OAr}$                    | $-\text{R}$                        | $\text{ArOCN} + \text{ClCOR}$ , dann $+ \text{NH}_2-\text{NH}_2$   | [B]       |
| $>\text{NH}$           | $-\text{OAr}$                    | $-\text{OH}$                       | $\text{ArOCN} + \text{ClCOOR}$ , dann $+ \text{NH}_2-\text{NH}_2$  | [B]       |
| $>\text{NH}$           | $\text{OH}$                      | $-\text{OH}$                       | $\text{ArOCN} + \text{ClCOOR}$ , dann $+ \text{H}_2\text{O}$ , $+ \text{NH}_2-\text{NH}_2$                   | [B]       |
| $>\text{NH}$           | $\text{COOR}$                    | $-\text{OAr}$                      | $\text{ArOCN} + \text{ClCOCOOR}$ , dann $+ \text{NH}_2-\text{NH}_2$  | [B]       |
| $>\text{NH}$           | $-\text{COOR}$                   | $-\text{NR}_2$                     | $\text{R}_2\text{N}-\text{CN} + \text{ClCOCOOR}$ , dann $+ \text{NH}_2-\text{NH}_2$                          | [B]       |
| $>\text{NR}$           | $\text{NHCO}(\text{O})\text{R}'$ | $-\text{SH}$                       | $\text{ArOCN} + \text{ClCO}(\text{O})\text{R}'$ , dann $+ \text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NHR}$ | [B]       |
| $>\text{NCONHR}'$      | $-\text{NH}_2$                   | $-\text{OAr}$                      | $2 \text{ArOCN} + \text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ , dann $+ \text{R}'-\text{N}=\text{C}=\text{O}$            | [B]       |
| <b>Typ B:</b>          |                                  |                                    |  |           |
| $\text{R}$             | $-\text{R}$                      | $-\text{SH}$                       | $\text{ArOCN} + \text{ClCOR}$ , dann $+ \text{H}_2\text{S}$ ; $+ \text{NH}_2\text{NH}_2$                     | [B]       |
| $\text{R}(\text{H})$   | $-\text{OH}$                     | $-\text{OAr}$                      | $\text{ArOCN} + \text{ClCOCl}(\text{ClCOOR})$ , dann $\text{NH}_2-\text{NH}_2$                               | [B]       |
| $\text{R}(\text{H})$   | $-\text{NH}_2$                   | $-\text{NH}_2$                     | a) $2 \text{ArOCN} + \text{NH}_3$ , dann $+ \text{NH}_2-\text{NH}_2$   | [B]       |
|                        |                                  |                                    | b) $\text{ArOCN} + \text{NH}_2\text{CN}$ , dann $+ \text{NH}_2-\text{NH}_2$                                  | [B]       |
| $\text{R}$             | $-\text{NR}_2$                   | $-\text{OH}$                       | $\text{R}_2\text{N}-\text{CN} + \text{ClCOOR}$ , dann $+ \text{NH}_2-\text{NH}_2$                            | [70]      |
| $-\text{R}(\text{H})$  | $\text{OH}$                      | $-\text{COOR}$                     | $\text{ArOCN} + \text{ClCOCOOR}$ , dann $+ \text{H}_2\text{N}-\text{NHR}$                                    | [B]       |
| $-\text{SO}_2\text{R}$ | $\text{NH}_2$                    | $-\text{OAr}$                      | $2 \text{ArOCN} + \text{H}_2\text{N}-\text{NHSO}_2\text{R}$  | [A]       |
| $\text{SO}_2\text{R}$  | $\text{OAr}$                     | $-\text{NH}_2$                     | $2 \text{ArOCN} + \text{H}_2\text{N}-\text{NHSO}_2\text{R}$  | [A]       |
| $-\text{SO}_2\text{R}$ | $-\text{H}$                      | $-\text{OAr}$                      | $\text{ArOCN} + \text{H}_2\text{NNHSO}_2\text{R} + \text{Base}$ , dann $+ \text{HC}(\text{OR})_3$            | [B]       |
| $-\text{SO}_2\text{R}$ | $-\text{OAr}$                    | $-\text{H}$                        | $\text{ArOCN} + \text{H}_2\text{NNHSO}_2\text{R}$ , dann $+ \text{HC}(\text{OR})_3$                          | [B]       |
| $\text{Ar}$            | $-\text{Ar}$                     | $-\text{OAr}$                      | $\text{ArOCN} + \text{Ar}'-\text{CCl}=\text{N}-\text{NHAr}'$   | [A]       |
| <b>Typ C:</b>          |                                  |                                    |  |           |
| $>\text{NR}$           | $-\text{R}(\text{H})$            | $-\text{H}$                        | $\text{ArOCN} + \text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NHR}$   | [A]       |
| $>\text{NR}$           | $\text{R}(\text{H})$             | $-\text{C}(=\text{NH})-\text{OAr}$ | $2 \text{ArOCN} + \text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NHR}$   | [A]       |
| <b>Typ D:</b>          |                                  |                                    |  |           |
| $>\text{O}$            | $-\text{OAr}$                    | $=\text{O}$                        | $\text{ArOCN} + \text{NH}_2\text{OH}$ , dann $+ \text{ClCOOR}$   | [71]      |
| $>\text{S}$            | $-\text{OH}$                     | $=\text{NR}$                       | $\text{ArOCN} + \text{NH}_2\text{OH}$ , dann $+ \text{R}-\text{S}=\text{C}=\text{N}$                         | [71]      |
| $>\text{S}$            | $\text{NHR}$                     | $=\text{NR}$                       | $\text{ArOCN} + \text{ClSCCl}_3$ , dann $+ \text{H}_2\text{N}-\text{R}$                                      | [B]       |

Tabelle 4. 5- und 6-Ring-Heterocyclen mit zwei Heteroatomen.



| W                       | X + Y                    | Z              | Herstellungsweg  | Lit. [67] |
|-------------------------|--------------------------|----------------|--|-----------|
| <b>Typ A:</b>           |                          |                |  |           |
| $>\text{O}$             | $-\text{R} + \text{H}$   | $-\text{NH}_2$ | a) $\text{ArOCN} + \text{R}-\text{CHOH}-\text{CONH}_2$                                       | [B]       |
|                         |                          |                | b) $\text{ArOCN} + \text{R}-\text{CHOH}-\text{COOR} + \text{NH}_3$                           |           |
| $>\text{S}$             | $-\text{R} + \text{H}$   | $-\text{NH}_2$ | $\text{ArOCN} + \text{R}-\text{CHSH}-\text{COOR} + \text{NH}_3$                              | [B]       |
| $>\text{NH}$            | $=\text{O}$              | $-\text{NR}_2$ | $\text{R}_2\text{N}-\text{CN} + \text{ClCOCOCl}$ , dann $+ \text{NH}_3$                      | [72]      |
| $>\text{N}-\text{R}$    | $-\text{R} + \text{H}$   | $-\text{NH}_2$ | $\text{ArOCN} + \text{R}-\text{CHNHR}-\text{COOR} + \text{NH}_3$                             | [B]       |
| $>\text{N}-\text{R}$    | $=\text{O}$              | $-\text{NHR}$  | a) $\text{ArOCN} + \text{ClCOCOOR}$ , dann $+ \text{H}_2\text{N}-\text{R}$                   | [B]       |
|                         |                          |                | b) $\text{ArOCN} + \text{ClCOCOONHR}$ , dann $+ \text{H}_2\text{N}-\text{R}$                 |           |
| $>\text{N}-\text{R}'$   | $=\text{O}$              | $-\text{NR}_2$ | $\text{R}_2\text{N}-\text{CN} + \text{ClCOCOCl}$ , dann $+ \text{H}_2\text{N}-\text{R}'$     | [72]      |
| $>\text{N}-\text{NR}_2$ | $=\text{O}$              | $-\text{OAr}$  | $\text{ArOCN} + \text{ClCOCOOR}$ , dann $+ \text{H}_2\text{N}-\text{NR}_2$                   | [B]       |
| $>\text{N}-\text{NR}_2$ | $=\text{O}$              | $-\text{NR}_2$ | $\text{R}_2\text{N}-\text{CN} + \text{ClCOCOCl}$ , dann $+ \text{H}_2\text{N}-\text{NR}_2$   | [72]      |
| $>\text{N}-\text{COOR}$ | $=\text{O}$              | $-\text{OH}$   | $2 \text{ArOCN} + \text{ClCOCOCl}$ , dann $+ \text{H}_2\text{O}$                             | [B]       |
| $>\text{N}-\text{R}'$   | $-\text{Cl} + \text{Cl}$ | $\text{OAr}$   | $\text{ArOCN} + \text{ClCOCl}$ , dann $+ \text{R}'\text{NC}$                                 | [69]      |
| <b>Typ B:</b>           |                          |                |  |           |
| $-\text{OH}$            | $-\text{O}$              | $-\text{CN}$   | $2 \text{ArOCN} + \text{NC}-\text{CH}_2-\text{CN}$   | [A]       |
| $-\text{NH}_2$          | $-\text{O}$              | $-\text{CN}$   | $2 \text{ArOCN} + \text{NC}-\text{CH}_2-\text{COOR}$   | [A]       |
| $\text{C}_6\text{H}_4$  | $\text{NO}_2-(4)$        | $\text{COOR}$  | $2 \text{ArOCN} + \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOR}$ | [73]      |

Herrn Dr. R. Pütter danke ich herzlich für die vielen Anregungen und Diskussionen, mit denen er den Fortgang dieser Arbeiten gefördert hat. Den Herren G. Rottloff, M. Brockelt und J. Abraham danke ich für ihre hervorragende Mitarbeit bei der Durchführung des umfangreichen Versuchsprogramms.

Eingegangen am 18. Februar 1972 [A 912]

- [1] E. Grigat u. R. Pütter, *Angew. Chem.* 79, 219 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 206 (1967).
- [2] Weitere Zusammenfassungen: a) D. Martin, *Z. Chem.* 7, 123 (1967); b) nur Alkylcyanate: K. A. Jensen, M. Due, A. Holm u. C. Wentrup, *Acta Chem. Scand.* 20, 2091 (1966); c) M. Hedayatullah, der nach den jeweils bekannten Methoden einzelne neue Cyansäureester herstellt und sie bis dahin beschriebenen Folgereaktionen unterwirft, schrieb nach Erscheinen der genannten Zusammenfassungen eine weitere in französischer Sprache: *Bull. Soc. Chim. France* 1968, 1572.
- [3] E. Grigat, *Angew. Chem.* 81, 623 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 607 (1969).
- [4] D. Martin u. A. Weise, *Chem. Ber.* 100, 3736 (1967).
- [5] DOS 1668108, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (9. März 1968).
- [6] DOS 1768228, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (18. Apr. 1968).
- [7] DOS 1912227, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (11. März 1969).
- [8] DOS 1768677, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (15. Juni 1968).
- [9] DOS 1912226, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (11. März 1969).
- [10] DOS 1940367, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (8. Aug. 1969).
- [11] DOS 1912225, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (11. März 1969).
- [12] DBPat. 1262260, Farbenfabriken Bayer AG, G. Oertel (24. Nov. 1964).
- [13] DOS 1913841, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (19. März 1969).
- [14] DOS 1768678, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (15. Juni 1968).
- [15] DOS 1920762, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (24. Apr. 1969).
- [16] DOS 2020597, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat (28. Apr. 1970).
- [17] DOS 2017966, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat (15. Apr. 1970).
- [18] DOS 2013786, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (23. März 1970).
- [19] DOS 1940366, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (8. Aug. 1969).
- [20] DOS 2013357, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (20. März 1970).
- [21] DOS 1956510, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (11. Nov. 1969).
- [22] DOS 1956508, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (11. Nov. 1969).
- [23] DOS 1956043, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (7. Nov. 1969).
- [24] DOS 1956042, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (7. Nov. 1969).
- [25] DOS 1934227, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (5. Juli 1969).
- [26] DOS 2042660, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat (28. Aug. 1970).
- [27] DOS 1905562, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (5. Febr. 1969).
- [28] DOS 1928130, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (3. Juni 1969).
- [29] DOS 1932829, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (28. Juni 1969).
- [30] O. Schäfer, Fachhochschule Aachen. Ergebnisse aus der in unserem Laboratorium durchgeführten Chemie-Ingenieurarbeit.
- [31] DOS 2027494, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat (4. Aug. 1970).
- [32] DOS 1817541, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (31. Dez. 1968).
- [33] DOS 2020936, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat (29. April 1970).
- [34] DOS 1768420, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (11. Mai 1968).
- [35] DOS 1793127, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (7. Aug. 1968).
- [36] DOS 2042256, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat (26. Aug. 1970).
- [37] D. Lochner, Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich. Ergebnisse aus der in unserem Laboratorium durchgeführten Chemie-Ingenieurarbeit.
- [38] DOS 1920498, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (23. Apr. 1969).
- [39] DOS 2042255, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat (26. Aug. 1970).
- [40] Dtsch. Pat. Anm. 2211340, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat (Die Umsetzungen mit diesen Verbindungen sind Gegenstand der Chemie-Ingenieurarbeit von G. Schlosser, Technische Fachhochschule Berlin, die in unserem Laboratorium durchgeführt wurde).
- [41] DOS 1928132, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (3. Juni 1969).
- [42] Dtsch. Pat. Anm. 2211339, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat (9. März 1972).
- [43] E. Grigat u. R. Pütter, *Chem. Ber.* 98, 1359 (1965).
- [44] E. Grigat, *Angew. Chem.* 82, 81 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 68 (1970).
- [45] DOS 1940370, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (8. Aug. 1969).
- [46] DOS 1936127, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (16. Juli 1969).
- [47] E. Grigat, R. Pütter, K. Schneider u. K. F. Wedemeyer, *Chem. Ber.* 97, 3036 (1964).
- [48] DOS 1670968, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (2. Jan. 1968).
- [49] DOS 1670927, Farbenfabriken Bayer AG, J. Zirner, E. Grigat u. R. Pütter (22. Sept. 1967).
- [50] DOS 1670762, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (2. Nov. 1966).
- [51] DOS 1937905, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (25. Juli 1969).
- [52] DOS 2013424, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (20. März 1970).
- [53] DOS 1670702, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (25. Mai 1966).
- [54] P. Eitner, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 25, 461 (1892).
- [55] R. Graf, *Chem. Ber.* 89, 1071 (1956).
- [56] DOS 1670764, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (3. Nov. 1966).
- [57] D. Martin führte diese Umsetzung ebenfalls durch, ordnet aber den Reaktionsprodukten die unsymmetrische Struktur (133) zu: *Chem. Ber.* 100, 3741 (1967).
- [58] DOS 1670769, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (15. Nov. 1966).
- [59] G. Klag, Farbenfabriken Bayer AG, ZW-Abt. wissenschaftlich. Unveröffentlichte Versuche.
- [60] DOS 1768285, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat u. R. Pütter (25. Apr. 1968).
- [61] DOS 2026625, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat (30. Mai 1970).
- [62] DOS 1670965, Farbenfabriken Bayer AG, J. Zirner, E. Grigat u. R. Pütter (21. Dez. 1967).
- [63] DOS 1670966, Farbenfabriken Bayer AG, J. Zirner, E. Grigat u. R. Pütter (21. Dez. 1967).
- [64] DOS 1670972, Farbenfabriken Bayer AG, J. Zirner, E. Grigat u. R. Pütter (18. Jan. 1968).
- [65] E. Grigat u. R. Pütter, *Chem. Ber.* 99, 958 (1966).
- [66] A. Seyberlich, Farbenfabriken Bayer AG, ZW-Abt. wissenschaftlich. Unveröffentlichte Versuche.
- [67] Bei [A] ist die Originalliteratur den Zusammenfassungen [1] oder [2a], bei [B] diesem Artikel zu entnehmen. Nur bei Umsetzungen, die in keiner der genannten Übersichten erfaßt sind, wurde die Originalliteratur angegeben.
- [68] E. Grigat u. R. Pütter, *Chem. Ber.* 97, 3027 (1964).
- [69] E. Grigat, unveröffentlichte Versuche.
- [70] DOS 2042660, Farbenfabriken Bayer AG, E. Grigat (28. Aug. 1970).
- [71] E. Grigat, R. Pütter u. C. König, *Chem. Ber.* 98, 144 (1965).
- [72] G. Schlosser, Technische Fachhochschule Berlin. Ergebnisse aus der in unserem Laboratorium durchgeführten Chemie-Ingenieurarbeit.
- [73] E. Grigat u. R. Pütter, *Chem. Ber.* 100, 1385 (1967).