

DIETER MARTIN und SABINE RACKOW

Cyansäureester, VI¹⁾

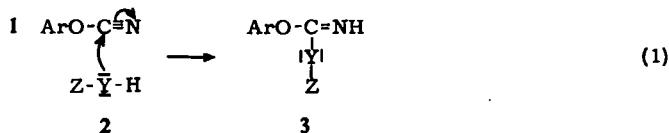
Nitrilgruppenübertragung durch Cyansäure-arylester

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

(Eingegangen am 29. Mai 1965)

Carbanionenaktive Verbindungen addieren sich an Cyansäure-arylester²⁾ (1). Die dabei als Primärprodukte entstandenen oder durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten Imidsäureester stabilisieren sich unter Phenolabspaltung zu den entsprechenden Nitrilen. Aus 1 und Enaminen werden so α -Cyan-ketone und mit Pyrrolen 2-Cyan-pyrrole erhalten. In aromatische Kohlenwasserstoffe (unter Houben-Hoesch-Bedingungen), Grignard- und CH-acide Verbindungen lassen sich mit 1 Nitrilgruppen einführen. Kaliumcyanid ergibt mit 1 je nach Reaktionsbedingungen unter Dicyan-Eliminierung Phenole oder Kohlensäure-diarylester-imide, die nach saurer Verseifung Kohlensäure-diarylester liefern.

Die Reaktionsfähigkeit der Cyansäure-arylester (1) ist durch ihr hohes elektrophiles Potential gekennzeichnet. Nucleophile Verbindungen vom Typ 2 vermögen sich daher mit großer Leichtigkeit an das C-Atom der Cyangruppe von 1 zu addieren (Gl. 1).



Die gebildeten Primäraddukte 3 sind aber nicht immer stabil, sondern können auch je nach Art des angreifenden Nucleophils Sekundärreaktionen geben.

1. Die Primäraddukte 3 sind stabil bzw. isolierbar, wenn Z das Bindungselektronenpaar zu Y für eine Sekundärreaktion nicht zur Verfügung stellen kann. Das trifft zu für die Addition von Aminen^{3,4)} (2, Y = N, Z = R₂), Alkoholen^{3,5)}, Phenolen^{5,6)} und Mercaptanen⁷⁾ (2, Y = O, S; Z = R).

2. Vermag ein weiteres Mol. der angreifenden nucleophilen Verbindung das Primäraddukt 3 zu protonieren und Z sein Bindungselektronenpaar zum Ladungsausgleich

1) V. Mitteil.: *D. Martin*, Chem. Ber. **98**, 3286 (1965).

2) *D. Martin*, Chem. Ber. **97**, 2689 (1964).

3) *D. Martin, H.-J. Herrmann, S. Rackow und K. Nadolski*, Angew. Chem. **77**, 96 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 73 (1965).

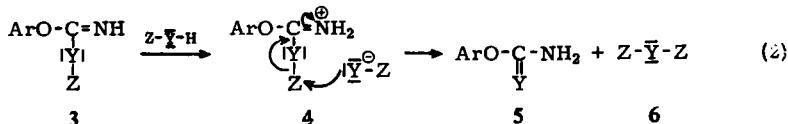
4) *E. Grigat und R. Pütter*, Chem. Ber. **97**, 3027 (1964).

5) *E. Grigat und R. Pütter*, Chem. Ber. **97**, 3018 (1964).

6) *M. Hedayatullah und L. Denivelle*, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **256**, 4029 (1963).

7) *E. Grigat und R. Pütter*, Chem. Ber. **97**, 3022 (1964).

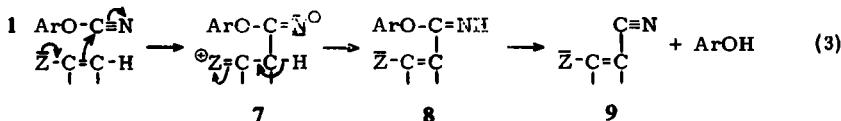
zur Verfügung zu stellen, so zerfällt 4 unter Abgang von 5, wobei die angreifende Base Z abfängt (Gl. 2):



Das ist der Fall bei der Addition von Säuren (2, Z = Acylrest, Y = O, S) wie Carbon-, Sulfon- und Phosphorsäuren und ihrer Thioanalogen an 1 zu Carbamid- bzw. Thiocarbamidsäureestern (5, Y = O, S), Säureanhydriden oder Diacylsulfiden (6, Z = Acylrest, Y = O, S)^{1, 3, 8)}. Ist Z selbst ein Proton, liegt die partielle Verseifung zu 5 (Y = O)^{2, 5, 9)} oder die Addition von Schwefelwasserstoff zu 5 (Y = S)^{7, 10-12)} vor.

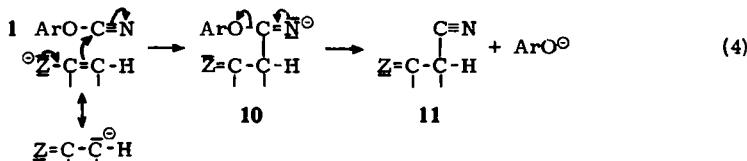
3. Bei den bisher beschriebenen nucleophilen Additionen an 1 wurde immer eine Bindung des Cyanat-C-Atoms mit einem Heteroatom geknüpft. Gegenstand der vorliegenden Mitteilung ist nun die Bildung einer neuen CC-Bindung durch Addition carbanionenaktiver Verbindungen (2, Y = C=C) an 1 und Stabilisierung der Primäraddukte unter Phenolat-Abspaltung. Die Ergebnisse seien im Zusammenhang kurz vorweggenommen.

A. Ist Z elektroneutral (z. B. N^- oder $\text{C}=\text{C}$ in Enaminen, Pyrrolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen), dann wird es im Primäraddukt 7 zu einem Elektronenakzeptor, vermag das CH-Proton zu acidifizieren und unter Bildung von 8 abzulösen (Gl. 3):



8 entspricht einem vinylogen Primäraddukt vom Typ 3. Verbindungen mit Imidsäure-arylester-Struktur sind, wie bereits Houben¹³⁾ ausführte und durch die Arbeiten von Grigat und Pütter^{4, 5, 7)} bestätigt wird, wenig beständig. Entsprechend zerfallen die Verbindungen 8, besonders leicht unter Alkalieinwirkung, zu den Nitrilen 9.

B. Ist Z Bestandteil eines anionischen Systems $\text{Z}=\text{C}=\text{C}^{\ominus}$ (z. B. in den Anionen von Grignard-, CH-aciden Verbindungen und Blausäure), so stabilisiert sich das Primäraddukt 10 sofort unter Phenolat-Eliminierung zum Nitril 11 (Gl. 4). Dabei kann Z ein-, zwei- oder dreifach gebundenes Atom sein.



⁸⁾ E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **98**, 1359 (1965).

⁹⁾ D. Martin, Angew. Chem. **76**, 303 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 311 (1964).

¹⁰⁾ D. Martin und W. Mucke, Chem. Ber. **98**, 2059 (1965).

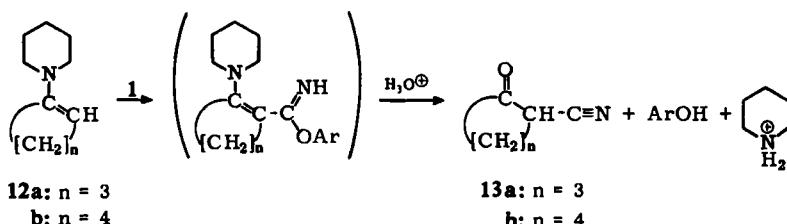
¹¹⁾ K. A. Jensen und A. Holm, Acta chem. scand. **18**, 826 (1964).

¹²⁾ W. Walter und K.-D. Bode, Liebigs Ann. Chem. **681**, 64 (1965).

¹³⁾ J. Houben, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2878 (1926).

A. UMSETZUNG VON CYANSÄURE-ARYLESTERN MIT ENAMINEN, PYRROLEN UND AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN (entsprechend Gl. 3)

Enamine (12) vereinigen sich bereits in Lösungsmitteln deutlich exotherm mit Cyanäure-arylestern (1). Ohne die Zwischenprodukte zu isolieren, wurde das Reaktionsgemisch sauer hydrolysiert. Die destillative Aufarbeitung ergab Phenole und die α -Cyan-ketone 13 in durchschnittlich 30-proz. Ausbeute.



Eine vergleichbare Synthese von 2-Cyan-ketonen aus Enaminen und Chlorcyan wurde von Kuehne¹⁴⁾ beschrieben. Hünig¹⁵⁾ fand bei der Acylierung von Enaminen mit Säurechloriden ansteigende Ausbeuten in der Reihe der vom Pyrrolidin < Piperidin < Morphin abgeleiteten Enamine. Unsere Ergebnisse stimmen mit den von Kuehne¹⁴⁾ und den bei der Alkylierung¹⁶⁾ von Enaminen gemachten Erfahrungen darin überein, daß die Cyansäure-arylester die höchsten Ausbeuten an 13 bei der Umsetzung mit Pyrrolidino-enaminen bringen (s. Tab.).

2-Cyan-ketone aus Enaminen und Phenylcyanat

Enamin	%Ausb.
2-Cyan-cyclopentanon-(1)	
und -cyclohexanon-(1)	
1-Piperidino-cyclopenten-(1)	25.6
-cyclohexen-(1)	26.0
1-Morpholino-cyclopenten-(1)	30.2
-cyclohexen-(1)	31.8
1-Pyrrolidino-cyclopenten-(1)	35.8
-cyclohexen-(1)	35.8

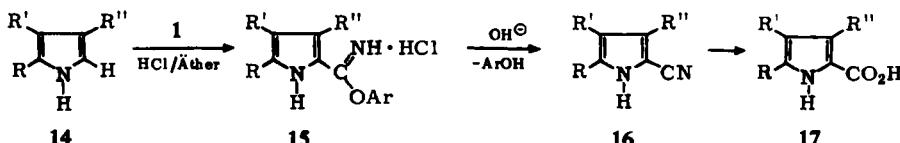
In 2-Stellung unsubstituierte Pyrrole (14) werden leicht elektrophil substituiert¹⁷⁾. Für eine direkte Umsetzung mit 1 reicht jedoch ihre Aktivität im Gegensatz zu den Enaminen nicht aus. Erst durch Einleiten von Chlorwasserstoff kann eine Reaktion erzwungen werden. Nach alkalischer Hydrolyse der Pyrrol-imidsäure-arylester-hydrochloride (15) werden die entsprechenden 2-Cyan-pyrrole (16) in guten Ausbeuten erhalten. Damit sind 2-Cyan-pyrrole auch durch direkte Einführung der CN-Gruppe in den Pyrrolkern zugänglich geworden.

¹⁴⁾ *M. E. Kuehne*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5400 (1959).

15) S. Hünig, E. Benzing und E. Lücke, Chem. Ber. **90**, 2833 (1957).

16) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz und R. Terell, J. Amer. chem. Soc. 85, 207 (1963).

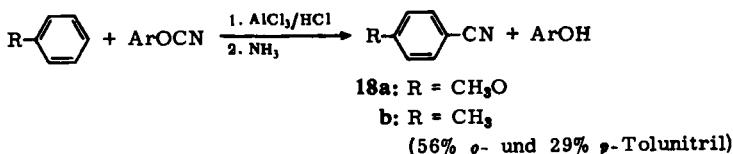
¹⁷⁾ A. Albert, *Chemie der Heterocyclen*, 1. Aufl., S. 154, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962.



14-17a: $R = R'' = \text{CH}_3$, $R' = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
 b: $R = R'' = \text{CH}_3$, $R' = \text{H}$
 c: $R = R'' = R' = \text{H}$

Auch Pyrryl-magnesiumjodid reagiert mit **1** unter Bildung von **16c**. — Zur Charakterisierung wurden **16b** und **c** in die entsprechenden Pyrrol-carbonsäuren (**17b, c**) übergeführt.

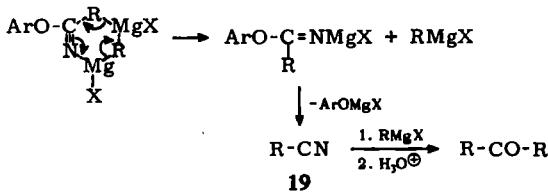
Die Umsetzung der noch schwächer nucleophilen aromatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 verlangt eine zusätzliche Aktivierung durch Lewis-Säuren. In Gegenwart von Aluminiumchlorid und unter Einleiten von Chlorwasserstoff wurden Anisol und Toluol mit 1 in 4-Methoxy-benzonitril (18a) bzw. Tolunitril (18b) übergeführt.



Eine direkte Einführung von Nitrilgruppen in aromatische Kohlenwasserstoffe ist bisher nur mit elektronegativ substituierten Nitriilen wie Dicyan, Halogencyanen¹⁸⁾ und Trichlor-acetonitril¹⁹⁾ möglich gewesen. In diese Reihe fügen sich zwanglos die stark elektrophilen Cyanäure-arylester ein.

B. UMSETZUNG VON CYANSÄURE-ARYLESTERN MIT GRIGNARD-VERBINDUNGEN, CH-ACIDEN VERBINDUNGEN UND KALIUMCYANID (entsprechend Gl. 4)

Grignard-Verbindungen reagieren mit 1 zu Nitrilen (19). Erst bei einem Molverhältnis von 2:1 (Grignard-Verbindung:1) erfolgt eine annähernd vollständige Umsetzung der Cyansäure-arylester 1. Offenbar ist die Funktion eines zweiten Mols RMgX als Lewis-Säure zur Erleichterung des nucleophilen Angriffs an 1 notwendig. Der Überschuß an Grignard-Verbindung bringt aber Folgereaktionen mit sich: das zunächst gebildete Nitril wird weiter zum Keton umgesetzt.



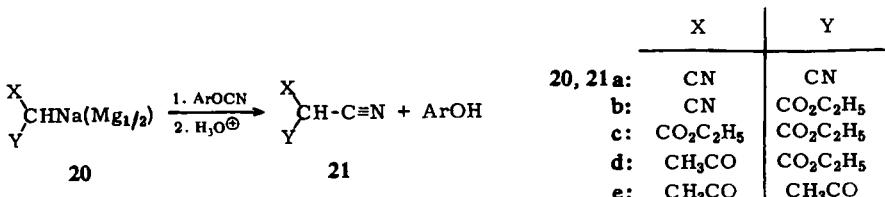
a: R = C₂H₅ b: R = C₆H₅ c: R = C₆H₅C≡C

¹⁸⁾ Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 8/III, S. 315, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1952.

19) *J. Houben* und *W. Fischer*, *J. prakt. Chem.* [2] 123, 313 (1929); *Ber. dtsch. chem. Ges.* 63, 2464 (1930); 66, 339 (1933).

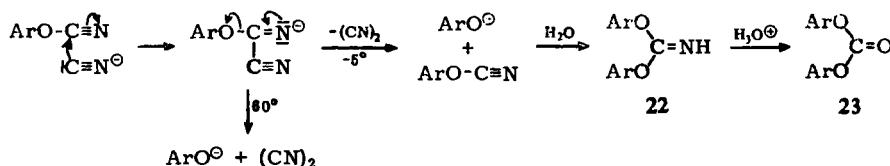
Die Bildung von gemischten Äthern (ArOR) bei der Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit 1 wurde nicht beobachtet. Bei der Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf *Thiocyanäureester* tritt dagegen die entsprechende Spaltung zu Thioäthern ein und kann sogar zur Hauptreaktion werden^{20, 21}.

Den prinzipiell gleichen Verlauf im Sinne einer Nitrilgruppenübertragung nimmt die Umsetzung von **1** mit CH-aciden Verbindungen, die als Alkali- oder Magnesiumsalze (**20**) in alkoholischer Lösung eingesetzt wurden.



In Abwesenheit von Basen findet keine Reaktion statt. Triäthylamin vermag zwar auch die Umsetzung von **1** mit CH-aciden Verbindungen zu katalysieren. Da die Reaktion aber anders verläuft, soll in einem späteren Zusammenhang darüber berichtet werden. Im allgemeinen reicht 1 Mol. **20** für eine vollständige Umsetzung mit **1** aus. Lediglich bei **20e** brachte ein Molverhältnis von 2:1 eine Ausbeutesteigerung von 23 auf 66%.

Cyanid-Ionen vereinigen sich in währ.-acetonischer Lösung stark exotherm mit 1. Läßt man die Reaktion ohne Kühlung ablaufen, so zerfällt das Primäraddukt nahezu vollständig unter Phenolat-Eliminierung in Dicyan. Bei tiefen Temperaturen dagegen vermag das im ersten Reaktionsschritt gebildete Phenolat-Ion mit dem Cyanid-Ion um eine nucleophile Addition an noch unumgesetztes 1 zu konkurrieren. Unter diesen Bedingungen werden Kohlensäure-diarylester-imide (22) gebildet. Die saure Aufarbeitung führt zu Kohlensäure-diarylestern (23).



Thiocyanäureester zeigen bei der Einwirkung von Cyanid-Ionen normalerweise nur einen Austausch von CN der Thiocyangruppe²²⁾. Erst kürzlich wurde eine Arbeit bekannt, wonach Thiocyanäureester durch Cyanid-Ionen in geringem Maße auch zu Dicyan und Mercaptid-Ionen gespalten werden²³⁾.

Herrn Professor Dr. A. Rieche möchten wir für die Förderung dieser Arbeit danken. Unser Dank gilt weiterhin Herrn Dr. P. Reich für die Aufnahme von IR-Spektren und Herrn Dipl.-Chem. D. Habisch sowie Herrn H. Wolf für die Durchführung der gaschromatographischen Analysen.

20) *R. Adams, H. B. Bramlet und F. H. Tendick, J. Amer. chem. Soc. 42, 2369 (1920).*

21) *S. Gronowitz und R. Håkansson, Ark. Kemi 17, 73 (1960).*

22) *R. G. R. Bacon in N. Kharasch, Organic Sulfur Compounds, Vol. I, S. 313, Pergamon Press, Oxford 1961.*

23) R. G. Hiskey und D. N. Harpp, J. Amer. chem. Soc. 86, 2014 (1964).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1) *2-Cyan-cyclopentanon-(1)* (**13a**): Zu einer Lösung von 50 mMol Cyansäure-arylester (*Phenylcyanat*, *4-Chlor-phenylcyanat* und *4-Nitro-phenylcyanat*) in 25 ccm Aceton tropft man unter Rühren bei 30–35° eine Lösung von 50 mMol Enamin (*1-Piperidino-cyclopenten-(1)* (**12a**)²⁴), *1-Morpholino-cyclopenten-(1)*²⁵ und *1-Pyrrolidino-cyclopenten-(1)*¹⁴) in 25 ccm Aceton. Nach weiteren 30 Min. Rühren wird das Aceton i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 30 ccm 2n HCl hydrolysiert. Nach mehrmaligem Ausäthern wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther i. Vak. entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. **13a** erhält man nach einem Vorlauf an *Phenol* (3.0 g, 64%) als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 135–137°, n_D^{20} 1.4739 (Ausb. s. Tab.).

Das aus der Umsetzung von 4-Chlor- und 4-Nitro-phenylcyanat mit Enaminen erhaltene **13a** wurde als Phenylhydrazon isoliert.

2-Cyan-cyclopentanon-(1)-phenylhydrazon: Aus **13a** mit *Phenylhydrazin* in essigsaurer Lösung. Aus Äthanol Schmp. 126°²⁶. IR-Absorption (CCl₄): $\nu_{C\equiv N}$ 2243/cm.

$C_{12}H_{13}N_3$ (199.3) Ber. C 72.30 H 6.58 N 21.09 Gef. C 72.00 H 6.25 N 20.69

2) *2-Cyan-cyclohexanon-(1)* (**13b**): Zu einer Lösung von 50 mMol Cyansäure-arylester (*Phenyl-* und *4-Nitro-phenylcyanat*) in 25 ccm Aceton wird unter Rühren bei 30–35° eine Lösung von 50 mMol Enamin (*1-Piperidino-cyclohexen-(1)*¹⁵), *1-Morpholino-cyclohexen-(1)*¹⁵, *1-Pyrrolidino-cyclohexen-(1)*¹⁵) in 25 ccm Aceton getropft. Wie unter 1) beschrieben, wird aufgearbeitet und fraktioniert. Nach Abtrennen des aus *Phenol* (2.85 g, 60.7%) bestehenden Vorlaufs wird **13b** als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 130–135°, n_D^{20} 1.4848, erhalten (Ausb. s. Tab.).

Bei der Umsetzung mit 4-Nitro-phenylcyanat wurde **13b** als Phenylhydrazon isoliert.

2-Cyan-cyclohexanon-(1)-phenylhydrazon: Aus **13b** mit *Phenylhydrazin* in essigsaurer Lösung. Aus Methanol Schmp. 159–160°.

$C_{13}H_{15}N_3$ (213.3) Ber. C 73.20 H 7.10 N 19.70 Gef. C 72.77 H 7.10 N 19.74

3) *2,4-Dimethyl-3-äthoxycarbonyl-pyrrol-imidsäure-(5)-phenylester-hydrochlorid* (**15a**, Ar = C_6H_5): 3.34 g (20 mMol) *2,4-Dimethyl-3-äthoxycarbonyl-pyrrol* (**14a**)²⁷ und 2.38 g (20 mMol) *Cyansäure-phenylester* werden in 50 ccm absol. Äther gelöst. Unter Eiskühlung leitet man bei 0 bis +5° langsam trockenen *Chlorwasserstoff* bis zur Sättigung ein. Nach etwa 2 Stdn. wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 5.0 g (77%), farblose Kristalle aus Isopropanol, Schmp. 209–212°.

$C_{16}H_{19}N_2O_3Cl$ (322.8) Ber. C 59.53 H 5.93 N 8.68 Gef. C 59.27 H 6.05 N 8.85

4) *2,4-Dimethyl-3-äthoxycarbonyl-5-cyan-pyrrol* (**16a**): Wie unter 3) beschrieben, werden 3.34 g **14a** mit 2.38 g *Cyansäure-phenylester* umgesetzt. Das Hydrochlorid **15a** wird portionsweise in 40 ccm 2n NaOH eingetragen. Nach 30 Min. Rühren wird abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Ausb. 2.70 g (70%), farblose Kristalle aus Benzol, Schmp. 159°²⁸.

$C_{10}H_{12}N_2O_2$ (192.2) Ber. C 62.49 H 6.29 N 14.58 Gef. C 62.02 H 6.47 N 14.40

5) *2,4-Dimethyl-5-cyan-pyrrol* (**16b**): Entsprechend 3) werden 1.9 g (20 mMol) *2,4-Dimethyl-pyrrol* (**14b**)²⁹ und 2.38 g (20 mMol) *Cyansäure-phenylester* in 50 ccm absol. Äther umgesetzt

²⁴ G. Opitz, H. Hellmann und H. W. Schubert, Liebigs Ann. Chem. **623**, 112 (1959).

²⁵ S. Hünig und W. Lendle, Chem. Ber. **93**, 909 (1960).

²⁶ S. T. Best und J. F. Thorpe, J. chem. Soc. [London] **95**, 685 (1909).

²⁷ A. Knorr, Liebigs Ann. Chem. **236**, 325 (1886).

²⁸ H. Fischer und W. Zerweck, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 519 (1923).

²⁹ H. Fischer, Org. Syntheses Coll. Vol. II, 217 (1943).

und das Reaktionsprodukt mit 60 ccm 2*n* *NaOH* behandelt. Ausb. 1.0 g (42%), Schmp. 68 bis 70°³⁰⁾.

6) 2,4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(5) (17b): 0.5 g **16b** werden 30 Min. mit 5 ccm 50-proz. *Kalilauge* gekocht, unter Eiskühlung mit der gerade ausreichenden Menge 2*n* *H₂SO₄* versetzt und die Mischung mehrmals ausgeäthert. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. wird der Rückstand in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Farbloses Pulver vom Schmp. 134–135° (Zers.)³¹⁾.

7) 2-Cyan-pyrrol (16c)

a) Entsprechend 3) werden 6.7 g (0.10 Mol) *Pyrrol* und 11.9 g (0.10 Mol) *Phenylcyanat* in 150 ccm absol. Äther umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit 100 ccm 2*n* *NaOH* behandelt, vom Unlöslichen abfiltriert und das Filtrat mehrmals ausgeäthert. Nach Ausschütteln mit Wasser wird mit *Na₂SO₄* getrocknet, der Äther i. Vak. entfernt und fraktioniert destilliert. Ausb. 0.9 g (9.8%). Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 115–120°³²⁾.

b) Zu einer aus 14.2 g (0.10 Mol) *Methyljodid* und 2.43 g (0.10 g-Atom) *Magnesium* in 350 ccm absol. Äther hergestellten Grignard-Lösung tropft man langsam 6.7 g (0.10 Mol) *Pyrrol* unter heftigem Rühren, kühlt dann mit Eis/Kochsalz und versetzt tropfenweise mit 11.9 g (0.10 Mol) *Cyansäure-phenylester* in 50 ccm absol. Äther. Nach Stehenlassen über Nacht wird mit Eis versetzt, mit 2*n* *HCl* angesäuert, vom Unlöslichen abgesaugt und die Ätherschicht mit Wasser, zweimal mit 2*n* *NaOH* und erneut mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über *Na₂SO₄* wird der Äther i. Vak. entfernt und fraktioniert destilliert. Ausb. 0.83 g (9.0%), Sdp.₁₀ 115–120°.

8) *Pyrrol-carbonsäure-(2)* (17c): 0.5 g **16c** werden mit 5 g *Kaliumhydroxyd* in 10 ccm Äthylenglykol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Dann wird mit 2*n* *HCl* angesäuert, ausgeäthert und nach Trocknen über *Na₂SO₄* der Äther abdestilliert. Schmp. 200–206°, keine Schmelzpunktsdepression mit authent. Material³³⁾.

9) 4-Methoxy-benzonitril (18a): Zu 8.0 g (60 mMol) *Aluminiumchlorid* in 50 ccm *Anisol* werden bei 5° langsam 6.0 g (50 mMol) *Phenylcyanat* getropft. Man kühlt mit Eis und leitet bei 0 bis +5° trockenen *Chlorwasserstoff* bis zur Sättigung ein. Nach Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank wird das Reaktionsprodukt zu 100 ccm Äther gegeben und mit weiteren 100 ccm Äther unter Eiskühlung verdünnt. Man leitet 15 Min. trockenes *Ammoniak* unter Kühlung ein, saugt vom Unlöslichen ab und wäscht sechsmal mit je 50 ccm Äther. Die äther. Lösung wird mit 2*n* *NaOH* und Wasser gewaschen und über *Na₂SO₄* getrocknet. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. wird fraktioniert destilliert. Ausb. 2.0 g (31%), Sdp.₂₀ 140–142°, Schmp. 57–58°.

10) *o*- und *p*-Tolunitril (18b): Zu 5.3 g (40 mMol) *Aluminiumchlorid* in 50 ccm *Toluol* werden bei 5° langsam 3.6 g (30 mMol) *Phenylcyanat* getropft, trockener *Chlorwasserstoff* eingeleitet und wie unter 9) aufgearbeitet: Ausb. 1.1 g (31%), Sdp.₁₁ 85–87°.

Gaschromatographische Trennung: Gaschromatograph Giede, Trennsäule 2 m, 20% Apiezon L und 2% Natriumcapronat auf Kieselgur, Temperatur 190°, Trägergas *H₂*, Strömungsgeschwindigkeit 113 ccm/Min.: Unumgesetztes *Phenylcyanat* 15%, *o*-*Tolunitril* 56%, *p*-*Tolunitril* 29% (Vergleich mit Testgemisch).

11) Propionitril (19a): Eine aus 2.43 g (0.10 g-Atom) *Magnesium* und 15.6 g (0.10 Mol) Äthyljodid in 200 ccm absol. Äther bereitete Grignard-Lösung wird unter Rühren und Eis/Kochsalz-Kühlung tropfenweise mit einer Lösung von 11.9 g (0.10 Mol) *Phenylcyanat* in

30) *G. G. Kleinspehn*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1546 (1955).

31) *H. Fischer*, *B. Weiß* und *Ch. Schubert*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **56**, 1199 (1923).

32) *H. J. Anderson*, *Canad. J. Chem.* **37**, 2053 (1957).

33) *F. F. Blicke* und *E. S. Blake*, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 238 (1930).

50 ccm absol. Äther versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur wird mit 2n HCl versetzt, die äther. Schicht mehrmals mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, die alkalisch-wäsr. Phase angesäuert, ausgeäthert und nach Trocknen über Na_2SO_4 fraktioniert: 5.2 g (55%) *Phenol* vom Sdp.₁₅ 75–77°.

Aus der äther. Phase werden nach Abziehen des Lösungsmittels und Abfiltrieren von ausgefallenem Cyanursäure-triphenylester (1.0 g, Schmp. 234–236°, entstanden durch Trimerisierung von unumgesetztem 1) 3.0 g (54%) eines blaßgelben Öles erhalten.

Gaschromatographische Trennung: Gaschromatograph Giede, Trennsäule 1 m, 20% Reoplex 400 auf Sterchamol, Temperatur 120°, Trägergas H_2 , Strömungsgeschwindigkeit 104 ccm/Min.: reines *Propionitril* mit Spuren von Diäthylketon (Vergleich mit Testgemisch).

Die gleiche Umsetzung im Molverhältnis 2:1 mit 5.95 g (50 mMol) *Phenylcyanat* ergab 4.0 g (85%, bez. auf 1) *Phenol* und 1.85 g eines Öles, das nach gaschromatographischer Trennung zu 64% aus *Propionitril* und 36% *Diäthylketon* bestand. Cyanursäure-triphenylester bzw. unumgesetztes *Phenylcyanat* konnten nicht nachgewiesen werden.

12) *Benzonitril* (19b): Wie unter 11) beschrieben, wird eine aus 2.43 g (0.10 g-Atom) *Magnesium* und 15.7 g (0.10 Mol) *Brombenzol* in 200 ccm absol. Äther bereitete Grignard-Lösung mit 11.9 g (0.10 Mol) *Phenylcyanat* in 50 ccm absol. Äther umgesetzt und aufgearbeitet: 2.6 g (28%) *Phenol*, 1.2 g Cyanursäure-triphenylester und 6.6 g (64%) *Benzonitril* vom Sdp. 191–193°. Gaschromatographische Trennung: Gaschromatograph Giede, Trennsäule 1 m, 20% Reoplex 400 auf Sterchamol, Temperatur 180°, Trägergas H_2 , Strömungsgeschwindigkeit 100 ccm/Min.: *Benzonitril*, *Phenylcyanat* und Spuren von *Biphenyl*. Der gleiche Versuch im Molverhältnis 2:1 mit 5.95 g (50 mMol) *Phenylcyanat* ergibt 4.35 g (92%, bez. auf 1) *Phenol* und 3.0 g (58%, bez. auf 1) *Benzonitril*. Das Gaschromatogramm, verglichen mit einem Testgemisch, zeigt an: *Benzol*, *Benzonitril* und in Spuren *Phenylcyanat* und *Biphenyl*.

13) *Phenylpropiolsäurenitril* (19c): Zu einer Grignard-Lösung aus 1.21 g (50 mg-Atom) *Magnesium* und 7.8 g (50 mMol) *Aethyljodid* in 80 ccm absol. Äther tropft man bei Raumtemperatur langsam unter Rühren eine Lösung von 5.1 g (50 mMol) *Phenylacetylen* in 10 ccm absol. Äther. Danach wird 30 Min. zum Sieden erhitzt und unter Eiskühlung eine Lösung von 5.95 g (50 mMol) *Phenylcyanat* in 10 ccm absol. Äther zugetropft. Nach Stehenlassen über Nacht wird mit 2n HCl zersetzt, die Ätherschicht mit verd. Natronlauge vom *Phenol* befreit, über Na_2SO_4 getrocknet und fraktioniert. Nach Abtrennen eines Vorlaufs vom Siedebereich 40–95°/10 Torr geht bei 95–98°/10 Torr 1.0 g (16%) 19c über, Schmp. 34°. Aus Methanol Schmp. 38–40³⁴. IR-Absorptionen (CCl₄): $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2150 und 2200, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2280/cm.

14) *Tricyanmethan*, *Na-Salz* (entspr. 21a): Zu einer Lösung von 1.15 g (50 mg-Atom) *Natrium* in 20 ccm absol. Äthanol gibt man eine Lösung von 3.3 g (50 mMol) *Malonitril* in 10 ccm absol. Äthanol und danach unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise eine Lösung von 6.0 g (50 mMol) *Phenylcyanat* in 10 ccm absol. Äthanol. Nach Stehenlassen über Nacht wird i. Vak. eingeengt, mit absol. Äther das *Natriumsalz des Tricyanmethans* ausgefällt und aus Acetonitril umkristallisiert. 5.0 g (88.5%) farblose Blättchen³⁵.

NaC_4N_3 (113.1) Ber. C 42.47 N 37.16 Na 20.35 Gef. C 42.76 N 37.00 Na 20.51

IR-Absorption (KBr): $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2175, 2205 und 2240/cm. Aus dem äther. Filtrat hinterbleiben nach Einengen 4.7 g (100%) *Phenol*.

15) *Dicyanessigsäure-äthylester*, *Na-Salz* (entspr. 21b): Wie unter 14) beschrieben, werden 1.15 g (50 mg-Atom) *Natrium* in 20 ccm absol. Äthanol mit 5.65 g (50 mMol) *Cyanessigsäure*-

³⁴) V. Grignard und Ch. Courtot, Bull. Soc. chim. France [4] 17, 228 (1915); Ann. Chimie [9] 4, 39 (1915).

³⁵) H. Schmidtmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1168 (1896).

äthylester in 10 ccm absol. Äthanol und einer Lösung von 6.0 g (50 mMol) *Phenylcyanat* in 10 ccm absol. Äthanol umgesetzt: 7.75 g (97%) **21b** (Natriumsalz). Man löst in der eben ausreichenden Menge Wasser, schüttelt mit Aktivkohle und impft nach kurzem Stehenlassen im Kühlschrank mit Rohprodukt an. Farblose Nadeln, die sich ab 220° allmählich unter Gelbfärbung zersetzen³⁶⁾.

$\text{NaC}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$ (160.1) Ber. C 45.01 H 3.15 N 17.50 Na 14.35

Gef. C 45.41 H 3.35 N 17.20 Na 13.80

IR-Absorption (KBr): $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2185 und 2210/cm.

16) *Cyanmalonsäure-diäthylester* (**21c**): Zu 2.43 g (0.10 g-Atom) *Magnesium*, 5 ccm absol. Äthanol und 0.5 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff tropft man eine Lösung von 16.0 g (0.10 Mol) *Malonsäure-diäthylester* in 10 ccm absol. Äthanol und 40 ccm absol. Äther so zu, daß das Gemisch schwach siedet. Nachdem alles Magnesium aufgelöst ist, versetzt man tropfenweise unter Rühren und Eiskühlung mit einer Lösung von 11.9 g (0.10 Mol) *Phenylcyanat* in 50 ccm absol. Äther, läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen und zersetzt den ausgefallenen Brei durch nacheinanderfolgende Zugabe von 20 ccm konz. Salzsäure, einem Gemisch von 10 ccm konz. Salzsäure und 30 ccm Wasser und schließlich 20 ccm Wasser. Die äther. Schicht wird mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. fraktioniert. Nach einem Vorlauf von 10.25 g (Siedebereich 75–130°/10 Torr, bestehend aus *Phenol* und **20c**) werden 8.1 g (44%) *Cyanmalonsäure-diäthylester* vom Sdp.₁₀ 130–140° als farbloses Öl aufgefangen; erneute Destillation ergibt 5.5 g (30%), Sdp.₁₀ 134–136°, n_D^{20} 1.4297³⁷⁾.

Titration mit *n*/10 NaOH gegen Phenolphthalein (Einwaage 0.2680 g): $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (185.2), ber. 14.45 ccm, gef. 14.40 ccm.

17) *a-Cyan-acetessigsäure-äthylester* (**21d**)

a) Wie unter 16) beschrieben, werden 2.43 g (0.10 g-Atom) *Magnesium* in 5 ccm absol. Äthanol und 0.5 ccm absol. CCl_4 mit einer Lösung von 13.0 g (0.10 Mol) *Acetessigsäure-äthylester* in 10 ccm absol. Äthanol und 40 ccm absol. Äther und danach mit 11.9 g (0.10 Mol) *Phenylcyanat* in 50 ccm absol. Äther umgesetzt. Nach Abtrennen eines Vorlaufs von 11.85 g (Siedebereich 75–100°/10 Torr, bestehend aus *Phenol* und **20d**), wird die Fraktion vom Sdp.₁₀ 100–107° aufgefangen: 2.8 g (18%). Erneute Destillation ergibt **21d** als farbloses Öl vom Sdp.₁₀ 102–104°, 1.75 g (11%). n_D^{20} 1.4820³⁸⁾.

Titration mit *n*/10 NaOH gegen Phenolphthalein (Einwaage 0.2797 g): $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_3$ (155.2), ber. 18.00 ccm, gef. 17.98 ccm.

b) Zu einer Lösung von 2.3 g (0.10 g-Atom) *Natrium* in 40 ccm absol. Äthanol gibt man unter Rühren 13.0 g (0.10 Mol) *Acetessigsäure-äthylester* in 10 ccm absol. Äthanol und schließlich unter Eiskühlung 5.95 g (50 mMol) *Phenylcyanat* in 10 ccm absol. Äthanol. Der Alkohol wird weitestgehend i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Äther versetzt, mit 2*n* HCl und Wasser ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und fraktioniert: 820 mg (11%, bez. auf 1) **21d** vom Sdp.₁₀ 100–104°.

18) *3-Cyan-pentandion-(2.4)* (**21e**): Eine Lösung von 2.3 g (0.10 g-Atom) *Natrium* in 40 ccm absol. Äthanol wird unter Rühren zunächst bei Raumtemperatur mit 10.0 g (0.10 Mol) *Acetylaceton* in 20 ccm absol. Äthanol und danach unter Eiskühlung mit 11.9 g (0.10 Mol) *Phenylcyanat* in 10 ccm absol. Äthanol versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wird i. Vak.

³⁶⁾ *A. Haller*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **111**, 53 (1890); *B. C. Hesse*, Amer. Chem. J. **18**, 723 (1896).

³⁷⁾ *J. C. Ambelang* und *T. B. Johnson*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1289 (1941) und dort zitierte Lit.

³⁸⁾ *A. Michael* und *O. Eckstein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 50 (1905).

auf etwa ein Viertel eingeeckt, mit absol. Äther versetzt und das ausgefallene Na-Salz abgesaugt. Man löst in Wasser und säuert unter Eiskühlung mit 2*n* HCl an: 2.9 g (23 %) farblose Blättchen vom Schmp. 53—54°³⁹⁾.

Titration mit *n*/10 NaOH gegen Phenolphthalein (Einwaage 0.1234 g): C₆H₇NO₂ (125.1), ber. 9.87 ccm, gef. 9.80 ccm.

Beim gleichen Versuch im Molverhältnis 2:1 mit 5.95 g (50 mMol) Phenylcyanat erhält man 4.1 g (66 %, bez. auf 1) 21e.

19) *Phenole aus Cyansäure-arylestern*: Zu einer Lösung von 3.25 g (50 mMol) *Kaliumcyanid* in 20 ccm Wasser tropft man unter Rühren eine Lösung von 5.95 g (50 mMol) *Phenylcyanat* in 10 ccm Aceton. Die Temperatur steigt dabei auf 60° und die Lösung färbt sich tiefrot. Nach Abklingen der Reaktionswärme wird mit konz. Salzsäure angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und fraktionierter Destillation werden 2.8 g (60 %) *Phenol* vom Sdp.₁₀ 73—74° erhalten. Der erstarrte Destillationsrückstand wird auf Ton abgepreßt und aus Äthanol umkristallisiert: 600 mg (11 %) *Kohlensäure-diphenylester* (23, Ar = C₆H₅) in farblosen Nadeln vom Schmp. 78°.

Aus 3.9 g (60 mMol) *Kaliumcyanid* und 4.6 g (30 mMol) *4-Chlor-phenylcyanat* werden wie vorstehend 2.83 g (73 %) *p-Chlor-phenol* vom Sdp.₁₀ 92—95°, Schmp. 42°, erhalten.

Das bei der Reaktion entstandene *Dicyan* wird gaschromatographisch identifiziert: 0.65 g (10 mMol) feingepulvertes, trockenes *Kaliumcyanid* und 1.19 g (10 mMol) *Phenylcyanat* werden in flüssiger Luft eingefroren, mit einem Gasauffangkolben verbunden und die Apparatur auf 0.005 Torr evakuiert. Man läßt die Apparatur eine Woche bei Raumtemperatur stehen, nimmt den Gasauffangkolben unter Kühlung mit flüssiger Luft ab und chromatographiert das Gemisch. Gaschromatograph Giede, Trennsäule 4 m, 20 % Cyclopentanon- α -carbonsäure-äthylester, Raumtemperatur, Trägergas H₂, Strömungsgeschwindigkeit 75 ccm/Min., verglichen mit *Dicyan*.

20) *Kohlensäure-diphenylester-imid* (22, Ar = C₆H₅): Zu einer Lösung von 3.6 g (30 mMol) *Phenylcyanat* in 10 ccm Aceton tropft man langsam bei —5 bis —10° unter Rühren 1.0 g (15.4 mMol) *Kaliumcyanid* in 10 ccm Wasser. Nach weiteren 30 Min. Rühren wird mit Wasser verdünnt und abgesaugt: 3.1 g (97 %) 22 vom Schmp. 46°, aus Benzin (60—70°) Schmp. 48—50°⁴⁰⁾.

21) *Kohlensäure-diarylester* (23)

Allgemeine Vorschrift: Wie unter 20) beschrieben, werden 30 mMol *Cyansäure-arylester* in 10 ccm Aceton mit einer Lösung von 1.0 g (15.4 mMol) *Kaliumcyanid* in 10 ccm Wasser umgesetzt. Nach 30 Min. Nachrühren wird mit 2*n* HCl angesäuert, mit Wasser verdünnt, abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert.

Kohlensäure-	% Ausb.	Schmp. *)
diphenylester ⁴¹⁾	81.2	78°
di- <i>p</i> -tolylester ⁴²⁾	84.0	111—112°
dianisylester ⁴³⁾	80.4	96—97°
bis-[<i>p</i> -chlor-phenylester] ⁴⁴⁾	94.4	153—154°

*) Keine Depression mit authent. Material.

³⁹⁾ W. Traube, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2938 (1898).

⁴⁰⁾ A. Hantsch und L. Mai, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2466 (1895).

⁴¹⁾ C. A. Bischoff und A. v. Hedenström, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3431 (1902).

⁴²⁾ Farbwerke Höchst, Dtsch. Reichs-Pat. 206638, C. 1909 I, 965.

⁴³⁾ R. Philippson, Dissertat. Humboldt-Universität, Berlin 1959.

⁴⁴⁾ Heyden Nachf., Radebeul, Dtsch. Reichs-Pat. 81375, Friedländer **4**, 1117 (1894—1897).