

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

98. Jahrg. Nr. 12

S. 3777—4114

ERNST GRIGAT, ROLF PÜTTER und ERNST MÜHLBAUERChemie der Cyansäureester, XI¹⁾

Umsetzung von Cyansäureestern mit Verbindungen mit nucleophilem Kohlenstoff und 1.3-dipolaren Agenzien

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Zwischenproduktenabteilung
der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

(Eingegangen am 14. April 1965)

Cyansäureester übertragen ihre CN-Gruppe auf Verbindungen mit nucleophilem Kohlenstoffatom^{1a)}. Dabei lassen sich in einigen Fällen die als Zwischenstufe zu formulierenden Imidsäureester (3) isolieren. — Cyansäureester addieren sich unter Ringschluß an Alkaliazide zu Tetrazol-Derivaten (12), an Nitrone zu Oxadiazolinen (13). — Aus Dithiokohlensäure-methylester-phenylhydrazid (14) und Cyansäureestern bilden sich Triazol-Derivate (15a).

A. UMSETZUNGEN VON CYANSÄUREESTERN MIT VERBINDUNGEN MIT NUCLEOPHELEM KOHLENSTOFFATOM

1. CH-acide Verbindungen

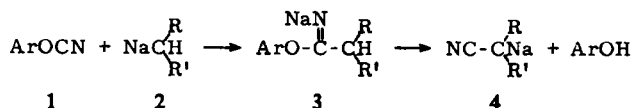
Läßt man Arylcyansäureester²⁾ (1) auf Natriumsalze CH-acider Verbindungen (2) einwirken, so wird schon bei -20° in exothermer Reaktion die Cyangruppe von 1 auf 2 übertragen. Es entstehen in guten Ausbeuten die Natriumsalze der entsprechenden cyansubstituierten Verbindungen 4. Die Imidsäureester 3 wurden bei dieser Arbeitsweise nicht als Zwischenstufe gefaßt (Ausnahme: 3e). Dagegen sind sie in vielen Fällen isolierbar, wenn man statt der Natriumsalze die freien CH-aciden

¹⁾ X. Mitteil.: E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. 98, 2619 (1965).

^{1a)} Anm. b. d. Korr.: Inzwischen wurden auch von Herrn Dr. D. Martin, D. A. d. W. Berlin-Adlershof, ähnliche Ergebnisse erhalten (Persönl. Mitteil., Manuskriptaustausch). Das später (am 29. 5. 65) eingereichte Manuskript ist aus redaktionstechnischen Gründen schon in Heft 11 (S. 3662) erschienen. Die hier mitgeteilten Umsetzungen zu 4, 9, 11 sind schon Gegenstand der Patentanmeldung: „Verfahren zur Einführung einer Cyangruppe in org. Verbindungen“ vom 23. 12. 1963: Farbenfabriken Bayer AG (Erf. E. Grigat und R. Pütter) Dtsch. Bundes-Pat. Anm. F 41 619 IV b/12 o. (Vgl. auch: Nachr. Chem. Techn. 12, 236 (1965).)

²⁾ Mit den vereinzelt ebenfalls zugänglichen stabilen Cyansäure-alkylestern, z. B. Cyansäure-[β,β,β -trichlor-äthylester], nehmen die hier mitgeteilten Umsetzungen prinzipiell den gleichen Verlauf.

Verbindungen einsetzt und Triäthylamin als Base zugibt. Dabei genügt häufig ein Zusatz katalytischer Mengen Amin.



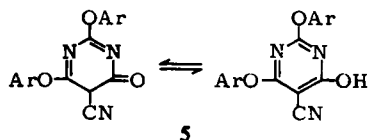
2, 3, 4a: R = R' = CO₂C₂H₅

b: R = CO₂C₂H₅, R' = CN

c: R = CO₂C₂H₅, R' = CO-CH₃

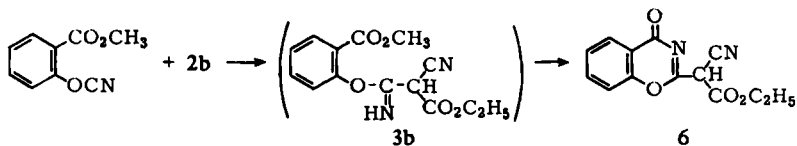
d: R = R' = CO-CH₃

e: R = R' = CN



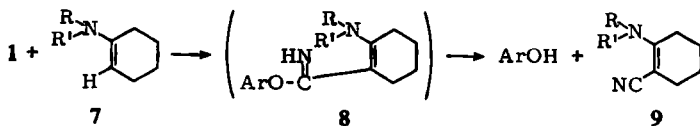
Bei letztgenannter Arbeitsweise entsteht als Nebenprodukt der Reaktion von 1 mit Cyanessigsäure-äthylester (2b, H statt Na) bei höheren Temp. (~80°) die Verbindung 5, die sich aus 2 Moll. 1 und 1 Mol. 2b unter Abspaltung von Äthanol bildet.

Verwendet man beim Umsetzen mit 2b(H statt Na) als Cyanatkomponente den 2-Cyanato-benzoesäure-methylester, so führt die Reaktion unter Ringschluß und Methanolabspaltung direkt zu dem 4H-1,3-Benzoxazinon-(4)-Derivat 6, ohne daß die Zwischenstufe 3b (Ar = 2-CH₃O₂C-C₆H₄, H statt Na) isoliert wurde.



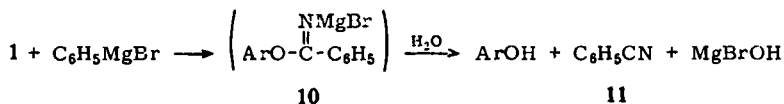
2. Enamine

Bei der Einwirkung von Arylcyan säureestern (1) auf Enamine des Typs 7 wird in exothermer Reaktion die Cyangruppe von 1 auf 7 übertragen. Dabei bilden sich die Cyan-enamine 9 in guten Ausbeuten. Die vermutlichen Zwischenverbindungen 8 wurden nicht gefaßt.



3. Grignard-Verbindungen

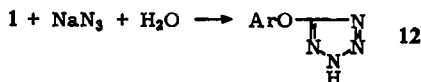
Schon bei -50° reagiert Phenylmagnesiumbromid mit Arylcyan säureestern (1) unter Cyangruppenübertragung zu Benzonitril und Phenolen. Auch hier wurde die Zwischenstufe 10 nicht gefaßt.



B. UMSETZUNG VON CYANSÄUREESTERN MIT 1,3-DIPOLAREN AGENZIEN

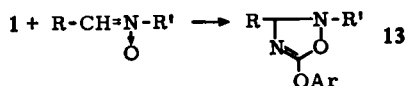
1. Alkali azide

Alkali azide addieren sich an Arylcycansäureester²⁾ unter Bildung von Aryloxy-tetrazolen (12)^{3,4)}. Die besten Ergebnisse wurden in mit wäßriger Hydrogencarbonat-lösung gepufferter Lösung erzielt.



2. Nitrone

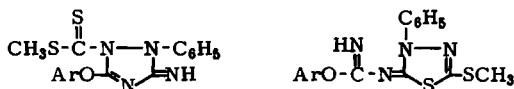
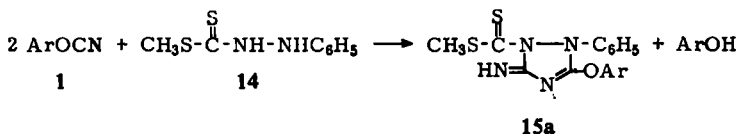
Nitronen reagieren mit Arylcycansäureestern²⁾ zu Oxadiazolinen (13).



C. WEITERE UMSETZUNGEN MIT CYANSÄUREESTERN, ERGÄNZUNGEN ZU FRÜHEREN MITTEILUNGEN

1. Dithiokohlensäureester-hydrazid

Beim Zusammengeben von Arylcycansäureestern (1) und dem Dithiokohlensäure-ester-hydrazid 14 setzen sich 2 Moll. 1 mit einem Mol. 14 unter Abspaltung eines Mol. ArOH um. Von den für das Endprodukt möglichen Formulierungen 15a bis c geben wir der Struktur 15a den Vorzug, weil diese am besten mit den von Walz⁵⁾ ermittelten spektralen Daten in Übereinstimmung steht: Das $-\text{SCH}_3$ -Signal erscheint in den NMR-Spektren von 14 und den Reaktionsprodukten praktisch mit gleicher Verschiebung. Die IR-Bande für $\text{C}=\text{S}$ ist ebenfalls in 14 und den Reaktionsprodukten mit verschiedenen Ar-Resten praktisch unverändert (1600 bzw. 1605/cm). Wahrscheinlich entfällt also die Strukturalternative 15c mit dem S-Atom im Ring. Von den beiden verbleibenden Strukturen ist 15a zu bevorzugen, weil ein paramagnetischer Anisotropieeffekt auf die $-\text{SCH}_3$ -Gruppe nicht erscheint. In den IR-Spektren kann zwischen 15a und 15b nicht unterschieden werden.



15b

15c

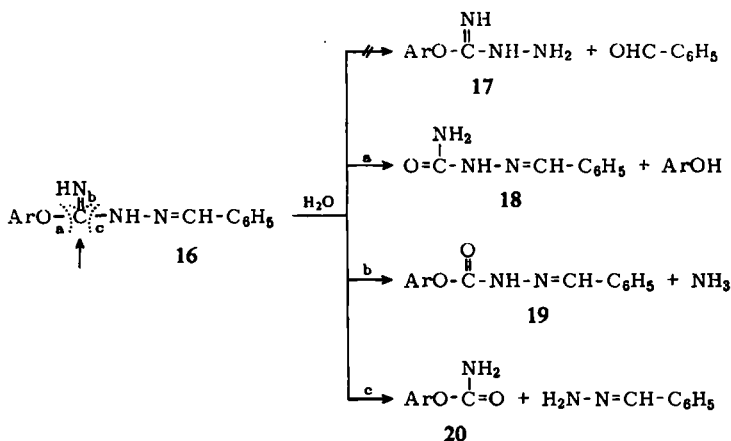
³⁾ Farbenfabriken Bayer AG (Erf. E. Mühlbauer, E. Grigat und R. Pütter) Dtsch. Bundespat. Anm. F 43 355 IV d/12 p (Juli 1964).

⁴⁾ In jüngster Zeit wurde über diese Reaktion auch von D. Martin, H.-J. Hermann, S. Rackow und K. Nadolski in einer Zuschrift in der Angew. Chemie 77, 96 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 73 (1965) berichtet. Die hier und im experimentellen Teil mitgeteilten Ergebnisse sind bereits Gegenstand der als l. c.³⁾ angegebenen Patentanmeldung.

⁵⁾ H. Walz, Ing.-Abt. AP, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen.

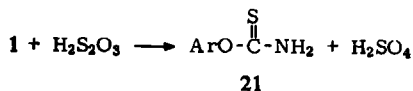
2. Hydrazin-Derivate (Ergänzung zur VI. Mitteil.)

Es wurde bereits mitgeteilt⁶⁾, daß es nicht gelang, Kohlensäureester-imid-hydrazide (17) durch Umsetzung von Cyansäureestern mit Hydrazin herzustellen, da sich diese Komponenten im Molverhältnis 2:1 zu Hydrazin-*N,N'*-bis-formimidsäureestern ($\text{ArO}-\overset{\text{NH}}{\underset{\text{NH}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{NH}-\overset{\text{NH}}{\underset{\text{NH}}{\text{C}}}-\text{OAr}$) umsetzen. Wir haben jetzt versucht, die Kohlensäureester-imid-hydrazide 17 aus den aus Cyansäureestern und Benzalhydrazon erhaltenen Verbindungen 16 durch Verseifen der $-\text{N}=\text{CH}-$ Bindung herzustellen. Die Verseifung erfolgt aber nicht an der gewünschten Stelle, sondern an dem mit Pfeil gekennzeichneten C-Atom. Bei der sauren Verseifung werden dabei alle 3 sich theoretisch ergebenden Möglichkeiten realisiert. Alle entsprechenden Verseifungsprodukte (18, 19 und 20) konnten isoliert werden.



3. Thioschwefelsäure (Ergänzung zur III. Mitteil.)

Arylcycansäureester²⁾ entziehen der Thioschwefelsäure Schwefelwasserstoff und addieren diesen zu Thiocarbamidsäure-*O*-estern (21). Wegen des einfacheren Handhabens ist diese Umsetzung häufig der von Schwefelwasserstoff mit 1⁷⁾ zur Herstellung von 21 vorzuziehen. Das gleiche gilt auch für die Herstellung von 2-Mercapto-4*H*-1,3-benzoxazinonen-(4) aus 2-Cyanato-arylcarbonsäureestern (vgl. 1. c.⁸⁾).



Für die Anfertigung der Analysen und IR-Spektren sind wir dem *Organisch-Analytischen-Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG*, für die Überlassung der Enamine und die Anregung zu deren Umsetzung Herrn Dr. W. Merz, Farbenfabriken Bayer AG, sehr zu Dank verpflichtet.

⁶⁾ E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. 97, 3560 (1964).

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

⁸⁾ E. Grigat, R. Pütter, K. Schneider und K. F. Wedemeyer, Chem. Ber. 97, 3036 (1964).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Cyanmalonsäure-diäthylester (4a, H statt Na): In eine aus 16 g (0.10 Mol) Malonsäure-diäthylester und 2.3 g (0.10 g-Atom) Natrium-Draht hergestellte *Natriummalonester*-Suspension in 100 ccm Äther werden bei 10–30° langsam 14.7 g (0.10 Mol) 2.4-Dimethyl-phenylcyanat getropft. Nach eintägigem Stehenlassen saugt man das ausgefallene Natriumsalz des Cyanmalonesters (4a) ab. Ausb. 17.7 g (85%). Das 2.4-Xylenol bleibt in Lösung. Analyse des Rohproduktes:

$\text{NaC}_8\text{H}_{10}\text{NO}_4$ (207.2) Ber. C 46.37 H 4.86 Na 11.09 N 6.76 O 30.89
Gef. C 44.80 H 5.07 Na 11.70 N 6.50 O 31.91

Nach Lösen in Wasser, Ansäuern mit konz. Salzsäure, Aufnehmen in Äther und Destillieren erhält man aus dem Natriumsalz die freie Verbindung vom Sdp.₃ 96–99°.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (185.2) Ber. C 51.88 H 5.99 N 7.56 O 34.56
Gef. C 52.25 H 6.39 N 7.51 O 33.65
Mol.-Gew. 184 (osmometr. in Benzol)

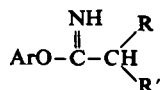
Das IR-Spektrum stimmt überein mit dem einer aus Malonester und Chlorcyan gewonnenen Vergleichsprobe.

Anmerkung: Analog der obigen Vorschrift wurden auch die Natriumsalze der Cyanessigsäure, des Acetessigesters und des Acetylacetons in die entsprechenden Cyanverbindungen übergeführt. Die Identifizierung geschah durch IR-Spektrenvergleich.

[2.4-Dimethyl-phenoxy-carbimidoyl]-malodinitril (3e, Ar = 2.4-(CH₃)₂C₆H₃; H statt Na): 3.00 g (45.5 mMol) Malodinitril und 6.7 g (45.5 mMol) 2.4-Dimethyl-phenylcyanat werden in 10 ccm Benzol vorgelegt. Bei 60° werden 2 Tropfen Triäthylamin und nach Abklingen der dadurch hervorgerufenen exothermen Reaktion nochmals 2 Tropfen Triäthylamin zugesetzt. Man vervollständigt nach Stehenlassen über Nacht die Fällung durch Zugabe von Ligroin und saugt ab. Ausb. 7.1 g (73%), Schmp. 202–203° (aus Äthanol).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ (213.2) Ber. C 67.59 H 5.20 N 19.71 O 7.50
Gef. C 68.04 H 5.31 N 19.41 O 7.68

Tab. 1. Dargestellte Imidsäureester



Ar	R	R'	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	N Ber. Gef.
C ₆ H ₅	CN	CN	205–207°	C ₁₀ H ₇ N ₃ O (185.2)	22.69 22.60
4-Cl–C ₆ H ₄	CN	CN	250°	C ₁₀ H ₆ ClN ₃ O (219.6)	19.14 19.04
C ₆ H ₅	CN	CO ₂ C ₂ H ₅	150°	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₃ (232.2)	12.06 12.03
2.4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	CN	CO ₂ C ₂ H ₅	116°	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃ (260.3)	10.76 10.93
4-Cl–C ₆ H ₄	CN	CO ₂ C ₂ H ₅	189°	C ₁₂ H ₁₁ ClN ₂ O ₃ (266.7)	10.50 10.71

6-Hydroxy-2.4-bis-[2.4-dimethyl-phenoxy]-5-cyan-pyrimidin (5, Ar = 2.4-(CH₃)₂C₆H₃) neben [2.4-Dimethyl-phenoxy-carbimidoyl]-cyanessigsäure-äthylester (3b, Ar = 2.4-(CH₃)₂-C₆H₃; H statt Na): Eine Lösung von 22.6 g (0.20 Mol) Cyanessigester, 29.4 g (0.20 Mol)

2,4-Dimethyl-phenylcyanat und 2 ccm Triäthylamin in 50 ccm Benzol wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf 35° werden weitere 8 ccm Triäthylamin zugegeben: erneuter leichter Temperaturanstieg (40°). Nach 1 stdg. Nachrühren versetzt man mit viel Wasser, säuert mit HCl schwach an und trennt die Phasen. In der organischen Phase kristallisiert das *Pyrimidin-Derivat* aus und wird durch Absaugen isoliert. Ausb. 5.0 g (14%). Schmp. 265—268° (aus Äthanol).

$C_{21}H_{19}N_3O_3$ (361.4) Ber. C 69.79 H 5.30 N 11.63 O 13.28

Gef. C 69.87 H 5.42 N 11.66 O 13.35

Mol.-Gew. 350 (osmometr. in Dioxan)

Aus dem Öl, das man nach Abziehen des Lösungsmittels vom Filtrat erhält, kristallisieren nach einem Tag 16 g, nach einigen Tagen weitere 6 g des *Aryloxy carbimido-yl-cyanessigesters* aus (22 g = 59%, bez. auf verbleibendes Cyanat), Schmp. 116°.

$C_{14}H_{16}N_2O_3$ (260.3) Ber. C 64.60 H 6.20 N 10.76 O 18.44

Gef. C 65.11 H 6.33 N 10.93 O 18.51

[4*H*-1,3-Benzoxazinon-(4)-yl-(2)]-cyanessigsäure-äthylester (6): In eine Lösung von 8.8 g (50 mMol) 2-Cyanato-benzoesäure-methylester und 5.65 g (50 mMol) Cyanessigsäure-äthylester in 30 ccm Aceton gibt man in 1-ccm-Portionen insgesamt 10 ccm Triäthylamin. Die Temperatur wird durch Kühlen bei 40—45° gehalten. Nach beendeter Reaktion gießt man in Wasser, trennt von wenig unlöslichem Öl ab, klärt die wäßr. Lösung mit A-Kohle und stellt sie mit verd. wäßr. Salzsäure neutral. Der Benzoxazinonyl-cyanessigester 6 fällt aus. Ausb. 5.9 g (46%), Schmp. 216—218° (aus Äthanol).

$C_{13}H_{10}N_2O_4$ (258.2) Ber. C 60.47 H 3.90 N 10.85 O 24.79

Gef. C 60.21 H 3.89 N 10.85 O 24.40

Mol.-Gew. 259 (osmometr. in Aceton)

1-Morpholino-2-cyan-cyclohexen-(1) (9, $R, R' = -[CH_2]_2-O-[CH_2]_2-$): Bei 30° werden 35.7 g (0.30 Mol) Phenylcyanat in eine Lösung von 50.1 g (0.30 Mol) 1-Morpholino-cyclohexen-(1) in 50 ccm Äther getropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion und 3 stdg. Nachrühren wird der Äther abgezogen und der Rückstand destilliert. Nach einer Vorfraktion von 30 g (Sdp._{0.1} 50°, vorwiegend Phenol) und einer Zwischenfraktion von 5 g gehen 45 g (78%) des Cyan-enamins bei 110—118°/0.05 Torr als Hauptfraktion über.

$C_{11}H_{16}N_2O$ (192.3) Ber. C 68.72 H 8.39 N 14.57 O 8.32

Gef. C 68.65 H 8.39 N 13.97 O 8.70

Anmerkung: Analog wurde aus 1-Piperidino-cyclohexen-(1) das entsprechende Cyan-Derivat durch Umsetzung mit 2,4-Dimethyl-phenylcyanat hergestellt.

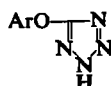
Benzonitril (11): In eine aus 12.5 g Magnesiumspänen und 80 g Brombenzol in 200 ccm Äther hergestellte Phenylmagnesiumbromid-Lösung wird bei -50° eine Lösung von 47.6 g (0.40 Mol) Phenylcyanat in 50 ccm Äther getropft. Ein farbloses Festprodukt fällt aus. Nach beendeter Zugabe läßt man die Temperatur auf etwa +10° steigen. Es tritt allmähliche Verfärbung ein. Nach Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank rührt man die Reaktionsbrühe in feines Eis ein, saugt ab, wäscht den Rückstand mit Äther und trennt die beiden Schichten des Filtrats. Die organische Phase wird nach Trocknen mit Na_2SO_4 i. Vak. destilliert. Phenol und Benzonitril gehen über. Das Destillat wird erneut in Äther aufgenommen und diese Lösung zur Abtrennung des Phenols mehrere Male mit 10-proz. wäßr. Natronlauge ausgeschüttelt; nach Trocknen der extrahierten Ätherlösung erhält man nach Abdampfen des Lösungsmittels reines Benzonitril (identifiziert durch IR-Spektrenvergleich mit Vergleichsprobe). Ausb. 25.1 g (61%, bez. auf Cyanat).

Mit 4-Methyl-phenylcyanat und Phenylmagnesiumbromid verlief die Reaktion gleichartig.

5-[*p*-Tolyloxy]-tetrazol (12, $Ar = 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$): Unter gutem Rühren wird zu einer Mischung von 13.0 g (0.20 Mol) Natriumazid, 16.8 g (0.20 Mol) Natriumhydrogencarbonat und 100 ccm Wasser eine Lösung von 26.6 g (0.20 Mol) 4-Methyl-phenylcyanat in 100 ccm Aceton in kleinen Portionen gegeben. Durch Kühlen hält man die Temperatur unter 50°. Nach halbstdg. Nachrühren und Ansäuern mit halbkonz. Salzsäure trennt man die beiden sich bildenden Schichten, sättigt die wäBr. mit NaCl und extrahiert sie zweimal mit je 50 ccm Äther. Die Ätherauszüge und die organische Phase werden vereinigt und getrocknet. Beim Einengen der Lösung kristallisiert das Tetrazol aus. Ausb. 31.5 g (89.5%).

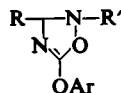
$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ (176.2) Ber. C 54.54 H 4.58 N 31.80 O 9.08
Gef. C 54.71 H 4.83 N 31.49 O 9.27

Tab. 2. Dargestellte 5-Aryloxy-tetrazole



Ar	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	O	Cl
C_6H_5	144°	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$ (162.2)	Ber. 51.85 Gef. 51.93	3.73 3.72	34.56 34.19	9.87 9.86	
2-Cl- C_6H_4	148°	$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClN}_4\text{O}$ (196.6)	Ber. 42.77 Gef. 43.45	2.56 2.90	28.50 28.52	8.14 8.00	18.04 17.55
3-Cl- C_6H_4	135°	$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClN}_4\text{O}$ (196.6)	Ber. 42.77 Gef. 42.72	2.56 3.07	28.50 28.19	8.14 8.58	18.04 17.75
4-Cl- C_6H_4	160°	$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClN}_4\text{O}$ (196.6)	Ber. 42.77 Gef. 42.64	2.56 2.71	28.50 28.50	8.14 8.51	18.04 17.70
2- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	172°	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ (192.2)	Ber. 49.99 Gef. 49.51	4.20 4.47	29.16 28.39	16.65 16.96	
2- $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$	145°	$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ (204.2)	Ber. 52.94 Gef. 52.55	3.95 4.04	27.44 27.64	15.67 16.14	
 $\left(R = \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right)$	223°	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_2$ (364.4)	Ber. 56.04 Gef. 56.08	4.43 4.57	30.75 30.30	8.78 9.21	

Tab. 3. Dargestellte 1.2.4-Oxadiazoline



R	R'	Ar	Schmp.	Summenformel (Mol. Gew.)	N
C_6H_5	CH_3	C_6H_5	50–51°	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (254.3)	Ber. 11.02 Gef. 11.03
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	243°	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (316.4)	Ber. 8.86 Gef. 8.54

5-[β,β,β -Trichlor-äthoxy]-2-methyl-3-phenyl-1.2.4- Δ^4 -oxadiazolin (13, $R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R' = \text{CH}_3$, $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_2$ statt Ar): Zu einer Lösung von 13.52 g (100 mMol) *N*-Methyl-phenyl-nitron in 50 ccm Benzol werden unter Rühren langsam 17.44 g (100 mMol) β,β,β -Trichlor-äthylcyanat getropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich bis auf ca. 50°. Nach 1 stdg. Rühren

bei dieser Temperatur zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab. Das *Oxadiazolin* fällt dabei aus. Ausb. 17.5 g (56%), Schmp. 56° (aus Äthanol).

$C_{11}H_{11}Cl_3N_2O_2$ (309.6) Ber. C 42.86 H 3.58 Cl 34.36 N 9.05 O 10.34
Gef. C 42.94 H 3.73 Cl 33.80 N 8.96 O 10.69

5-Imino-3-phenoxy-2-phenyl-1-[methylmercapto-thiocarbonyl]-1.2.4- Δ^3 -triazolin (15a, Ar = C_6H_5): 11.9 g (100 mMol) *Phenylcyanat* und 9.9 g (50 mMol) *Dithiokohlensäure-methylester-phenylhydrazid* (14) werden bei 0 bis 10° in 50 ccm Aceton zusammengegeben. Nach 2 stdg. Stehenlassen ist schwache Gelbfärbung eingetreten. Das Lösungsmittel wird bei 35° i. Vak. abgezogen; man erhält 22 g eines ölig-festen Rückstandes, aus dem nach Verrühren mit Äther und Umkristallisieren aus Äthanol 10 g (58.5%) des *Triazolins* erhalten werden. Schmp. 120–121°.

$C_{16}H_{14}N_4OS_2$ (342.3) Ber. C 56.14 H 4.12 N 16.37 O 4.67 S 18.70
Gef. C 56.18 H 4.31 N 16.58 O 5.02 S 18.65
Mol.-Gew. 346 (osmometr. in Aceton)



Ar	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	O	S	Cl
3-Cl- C_6H_4	87°	$C_{16}H_{13}ClN_4OS_2$ (376.9)	Ber. 50.99 Gef. 51.03	3.48 3.82	14.87 14.78	4.25 4.94	17.02 17.00	9.41 8.70
2.4-(CH_3) $_2C_6H_3$	97°	$C_{18}H_{18}N_4OS_2$ (370.4)	Ber. 58.37 Gef. 58.38	4.90 5.09	15.13 14.80	4.32 4.71	17.28 17.35	— —

Verseifung von N²-[4-Methyl-phenoxy-carbimidoyl]-benzaldehydrazon (16, Ar = 4- CH_3 - C_6H_4): 12.65 g (50.0 mMol) 16 (Ar = 4- CH_3 - C_6H_4) werden in 500 ccm 0.1 n HCl 4 Stdn. bei Rückflußtemperatur erhitzt. Vorübergehend tritt vollständige Lösung ein, dann fällt ein kristallines Produkt aus, das nach Isolieren durch Absaugen der heißen Reaktionsmischung als *Benzaldehyd-semicarbazon* (18) identifiziert wurde (übereinstimmendes IR-Spektrum mit aus Benzaldehyd und Semicarbazid hergestellter Vergleichsprobe) Ausb. 5.0 g (61.5%). Nach Erkalten des Filtrates sind weitere 3.8 g eines kristallinen Produktes ausgefallen, das vorwiegend aus *N²-[4-Methyl-phenoxy-carbonyl]-benzaldehydrazon* (19, Ar = 4- CH_3 - C_6H_4) besteht (Ausb. ca. 25%). Schmp. 188–189° (aus Äthanol).

$C_{15}H_{14}N_2O_2$ (254.3) Ber. C 70.85 H 5.55 N 11.02 O 12.58
Gef. C 70.27 H 5.77 N 11.09 O 12.83
Mol.-Gew. 257 (osmometr. in Aceton)

Der Umkristallisationsrückstand des letztgenannten Produktes besteht aus *Carbamidsäure-[4-methyl-phenylester]* (20, Ar = 4- CH_3 - C_6H_4) (0.5 g = 6.5%) (übereinstimmendes IR-Spektrum mit aus 4-Methyl-phenylcyanat und Wasser hergestellter Vergleichsprobe).

Thiocarbamidsäure-O-[2.4-dimethyl-phenylester] (21, Ar = 2.4-(CH_3) $_2C_6H_3$): Zu einer Lösung von 12.4 g (50.0 mMol) $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ in 30 ccm Wasser und 20 ccm Äthanol gibt man zunächst 7.35 g (50.0 mMol) 2.4-Dimethyl-phenylcyanat und tropft dann 25 mMol H_2SO_4 (in 1-proz. wäbr. Lösung) zu. Nach kurzer Zeit kristallisiert der *Thiocarbamidsäure-ester* aus und wird durch Absaugen isoliert. Ausb. 8.5 g (93.5%), Schmp. 139–140°. IR-Spektrum: Übereinstimmend mit dem, der aus 2.4-Dimethyl-phenylcyanat und H_2S gewonnenen Vergleichsprobe (vgl. I. c.⁷¹).

[191/65]