

ERNST GRIGAT und ROLF PÜTTER

Chemie der Cyansäureester, I

Cyansäureester aus Hydroxyverbindungen und Halogencyan

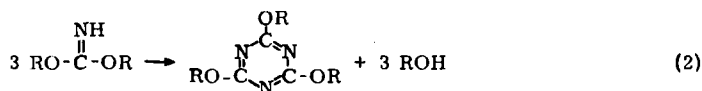
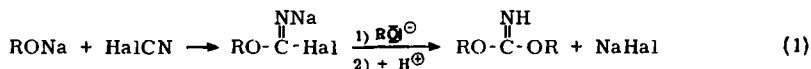
Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Zwischenproduktenabteilung
der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

(Eingegangen am 18. April 1964)

Die bisher als nicht zugänglich geltenden Cyansäureester sterisch nicht gehinderter Phenole und einiger spezieller Alkohole werden aus diesen Hydroxy-Verbindungen mit Halogencyan nach besonderer Arbeitsweise hergestellt. Durch Trimerisation der Cyanate kommt man zu den entsprechenden Cyanuraten.

Die Umsetzung von Phenolen und Alkoholen mit Halogencyan ist Gegenstand einiger Veröffentlichungen aus der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts¹⁻⁵⁾.

J. U. NEF⁶⁾ setzte sich in einer kritischen Betrachtung damit auseinander und konnte nachweisen, daß bei der Umsetzung von Alkoholaten und Phenolaten mit Halogencyan nur Kohlensäure-diester-imide und Cyanursäureester als Reaktionsprodukte auftreten. Er widerlegte damit die früheren Anschauungen, nach denen die Autoren Cyansäureester erhalten zu haben glaubten. Er formulierte die Bildung der Kohlensäure-diester-imide nach (1); sie können sich je nach Reaktionsbedingungen in unterschiedlicher Ausbeute zu Cyanursäure-trimeren umsetzen (2).



A. HANTZSCH und L. MAI⁷⁾ waren unabhängig zu den gleichen Ergebnissen wie J. U. NEF gekommen und bestätigten dessen Angaben. Seither galten Ester der Cyansäure als nicht existent, bis es 1960 R. STROH und H. GERBER⁸⁾ gelang, einige sterisch gehinderte Phenole in die entsprechenden Cyanate zu überführen (vgl. l. c.⁹⁾).

Alle genannten Autoren setzten die Komponenten so um, daß das Halogencyan im Reaktionsmedium einen Überschuß Alkoholat bzw. Phenolat vorfand. Im Gegensatz dazu vermieden wir einen solchen, indem wir in eine Lösung äquivalenter Mengen

1) S. CLOEZ, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **44**, 482 [1857].

2) H. GAL, Bull. Soc. chim. France **6**, 439 [1866].

3) A. W. HOFMANN und O. OLSHAUSEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **3**, 269 [1870].

4) E. MULDER, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 69 [1882].

5) J. PONOMAREFF, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 515 [1882].

6) Liebigs Ann. Chem. **287**, 310 [1895].

7) Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2466 [1895].

8) Angew. Chem. **72**, 1000 [1960].

9) M. HEDAYATULLAH und L. DENIVELLE beschrieben 1963 die Herstellung eines weiteren sterisch gehinderten Cyanats (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **256**, 4029 [1963]).

Phenol und Halogencyan langsam eine Base eintropfen ließen. So liegt immer nur ein geringer Anteil des Phenols in Form der — allein reaktionsfähigen — Anionen vor, die dann auf einen Überschuß Halogencyan und auf schon entstandenes Arylcyanat treffen. Da das C-Atom des Halogencyans stärker elektrophil ist als das des Arylcyanats, erfolgt bevorzugt die Bildung von weiterem Arylcyanat, und die Addition des Phenolats an Arylcyanat zu Kohlensäure-diarylester-imid wird vermieden.

Wird durch elektronenanziehende Gruppen am Phenylkern der elektrophile Charakter der Cyansäuregruppe in starkem Maße erhöht, so erhält man auch nach unserer Methode Kohlensäure-diester-imide. Das ist aber erst der Fall, wenn z. B. zwei und mehr Nitrogruppen oder drei und mehr Halogenatome am Phenylkern sitzen und deren elektronenanziehende Wirkung nicht durch weitere elektronendrückende Substituenten abgeschwächt wird.

Bei den von R. STROH und H. GERBER⁸⁾ eingesetzten, sterisch gehinderten Phenolen wird trotz der Anwendung der J. U. NEFSCHEN Arbeitsweise (Einsatz von Phenolat) durch die in beiden *ortho*-Stellungen befindlichen, raumerfüllenden Substituenten die OH-Gruppe so blockiert, daß eine schnelle Weiterreaktion des zunächst gebildeten Cyanats mit weiterem Phenolat zu Kohlensäure-diester-imiden aus sterischen Gründen ausbleibt und die Umsetzung des noch vorhandenen Phenolats mit Halogencyan zu weiterem Cyanat bevorzugt abläuft.

Nach der von uns angewandten Arbeitsweise kann man, mit Ausnahme der stark elektronenanziehend substituierten Phenole, Cyansäureester der verschiedensten Phenole in vorzüglichen Ausbeuten herstellen (z. B. Phenylcyanat 94%, 4-Methylphenylcyanat 96%, 4-Nitrophenylcyanat 76%, α -Naphthylcyanat 96%). Eine Auswahl der hergestellten Substanzen gibt die Tabelle im Versuchsteil. Die Arylcyanate sind überraschend stabil, können umkristallisiert und zum großen Teil sogar destilliert werden.

In reinem Zustand bleiben sie wochenlang unverändert. Beeinträchtigt wird ihre Haltbarkeit allerdings durch eine je nach Substitution mehr oder weniger große Neigung zur Trimerisation. Diese wird u. a. durch Anwesenheit von Protosäuren (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄), Lewis-Säuren (BF₃, AlCl₃, FeCl₃, TiCl₄) und Basen (NaOH, NaOCH₃, Triäthylamin, Pyridin), aber auch durch Phenol-Beimengungen stark gefördert. Die Trimerisation verläuft in vielen Fällen so glatt, daß dieser Weg zu den Cyanursäure-triarylestern in Anbetracht der einfachen Herstellung der Cyanate dem herkömmlichen vorzuziehen sein dürfte.

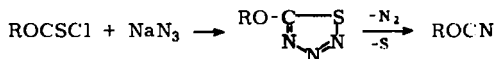
Polyfunktionelle Cyanate lassen sich zu Polycyanuraten — festen, glasartigen, schwerschmelzbaren Körpern — polytrimerisieren¹⁰⁾.

Die Herstellung aliphatischer Cyansäureester, die gleichfalls bisher nicht bekannt waren, gelingt auch nach der oben beschriebenen Arbeitsweise nur in speziellen Fällen und ist nach unseren bisherigen Erfahrungen auf stärker saure Alkohole, wie z. B. Trihalogenäthanol und einige Enole, beschränkt. Niedermolekulare aliphatische Cyanate, wie z. B. Methylcyanat, konnten während der Reaktion zwar spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht isoliert werden.

¹⁰⁾ FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf.: E. GRIGAT, H.-D. SCHMINKE und R. PÜTTER), Dtsch. Bundes-Pat. Anm. F 40 059 IVd/39 c.

Die Cyansäureester sind sehr reaktive Verbindungen, die zu einer Vielzahl von Reaktionen, vor allem mit nucleophilen Partnern, befähigt sind; hierüber soll später in dieser Reihe berichtet werden.

Nach Fertigstellung des Manuskriptes berichtete D. MARTIN in einer Zuschrift in der *Angew. Chemie* 76, 303 [April 1964], über die Herstellung von Phenylcyanat auf anderem Wege:



Das in der hier vorliegenden Veröffentlichung niedergelegte Verfahren ist bereits Gegenstand einer Patentanmeldung der Farbenfabriken Bayer AG (Erf.: E. GRIGAT und R. PÜTTER) vom Februar 1963.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Phenylcyanat: Einer auf 0° gekühlten Lösung von 94.1 g (1.0 Mol) *Phenol* in 250 ccm Aceton werden 65 g (~1.05 Mol) flüssiges *Chlorcyan* zugesetzt. Bei Eiskühlung tropft man unter starkem Rühren 101.2 g (1.0 Mol) *Triäthylamin* so ein, daß die Temperatur 10° nicht überschreitet. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 10 Min. und entfernt das ausgefallene *Triäthylamin-hydrochlorid* durch Abnutschen. Nach 3maligem Auswaschen mit je 50–100 ccm Aceton kann der Rückstand verworfen werden. Bei etwa 25–30°/15 Torr zieht man das Aceton, das Reste Chlorcyan enthalten kann, ab und destilliert das zurückbleibende, rohe Phenylcyanat i. Vak. Ausb. 112.0 g (94% d. Th.) *Phenylcyanat* vom Sdp._{0.4} 55°.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$ (119.1) Ber. C 70.57 H 4.23 N 11.76 O 13.43
Gef. C 70.55 H 4.78 N 11.72 O 13.22

1,4-Dicyanato-benzol: 110.2 g (1.0 Mol) *Hydrochinon* werden in 450 ccm Aceton vorgelegt. Es tritt nur teilweise Lösung ein. Bei 0° werden 130 g (~2.1 Mol) flüssiges *Chlorcyan* zugegeben. Unter Eiskühlung und gutem Rühren werden nun bei 0–10° 202.5 g (2.0 Mol) *Triäthylamin* zugetropt. Das *Hydrochinon* geht in Lösung, *Triäthylamin-hydrochlorid* fällt aus. Nach 15 Min. langem Nachrühren gießt man den gesamten Kolbeninhalt unter gutem Rühren in 2.5 l Eiswasser. Das *Triäthylamin-hydrochlorid* geht in Lösung, das *1,4-Dicyanato-benzol* fällt aus und wird durch Absaugen isoliert. Man kann auch vor dem Eintragen in Wasser das *Triäthylamin-hydrochlorid* durch Absaugen entfernen. Ausb. nach Trocknen 149.5 g (93.5% d. Th.), Schmp. 111–112°.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (160.1) Ber. C 60.00 H 2.52 N 17.50 O 19.98
Gef. C 60.10 H 2.73 N 17.58 O 20.19

Ähnlich werden die übrigen Cyansäureester hergestellt. Verwendet man Bromcyan statt Chlorcyan, so erlaubt der höhere Siedepunkt höhere Reaktionstemperaturen; die Ergebnisse sind die gleichen. Außer Aceton wurden auch andere Lösungsmittel, wie z. B. Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Acetonitril und Essigester, verwandt. Auch in wäbr. Medium und unter Verwendung von anorganischen Basen, wie Natriumhydroxyd, erhält man, oft in geringerer Ausbeute, Cyansäureester. Falls der Cyansäureester zusammen mit dem Aminhydrochlorid ausfällt, wird er von letzterem durch Ausrühren mit Wasser befreit.

Die Cyansäureester sind im IR-Spektrum leicht erkennbar durch eine ausgeprägte Bande bei 4.5 μ (vgl. l. c.¹¹⁾).

Die folgende Tab. gibt eine Übersicht über die Schmelz- und Siedepunkte einer Auswahl der hergestellten Cyansäureester.

¹¹⁾ H. HOYER, *Chem. Ber.* 94, 1042 [1961].

Schmelz- und Siedepunkte der hergestellten Cyansäureester

Verbindung	Ausb. %	Schmp. °C	Sdp. °C/Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	N
Phenylcyanat	94		82—83/16 55/0.4	C ₇ H ₅ NO (119.1)	Ber. 11.76 Gef. 11.72
2-Methyl-phenylcyanat	92		87.5—90/10	C ₈ H ₇ NO (133.1)	Ber. 10.52 Gef. 10.26
3-Methyl-phenylcyanat			70—71/0.8	C ₈ H ₇ NO (133.1)	Ber. 10.52 Gef. 10.58
4-Methyl-phenylcyanat	96		68/2—3	C ₈ H ₇ NO (133.1)	Ber. 10.52 Gef. 10.44
2.6-Dimethyl-phenylcyanat	97.5		50/0.5	C ₉ H ₉ NO (147.2)	Ber. 9.52 Gef. **)
2.4-Dimethyl-phenylcyanat	98		75—77/2	C ₉ H ₉ NO (147.2)	Ber. 9.52 Gef. 9.95
3.5-Dimethyl-phenylcyanat			81—83/2	C ₉ H ₉ NO (147.2)	Ber. 9.52 Gef. **)
2.6-Diäthyl-phenylcyanat	85		86—90/2.3	C ₁₁ H ₁₃ NO (175.2)	Ber. 7.99 Gef. 7.82
2-tert.-Butyl-phenylcyanat	95		75/0.9	C ₁₁ H ₁₃ NO (175.2)	Ber. 7.99 Gef. 8.15
4-tert.-Butyl-phenylcyanat	86		80/0.5	C ₁₁ H ₁₃ NO (175.2)	Ber. 7.99 Gef. 8.16
4-[1.3.3-Trimethyl-pentyl]- phenylcyanat	92		140/2	C ₁₅ H ₂₁ NO (231.3)	Ber. 6.05 Gef. 5.97
4-Isododecyl-phenylcyanat	65		160/0.2	C ₁₉ H ₂₉ NO (287.4)	Ber. 4.87 Gef. **)
4-n-Nonyl-phenylcyanat	84		134—137/0.8	C ₁₆ H ₂₃ NO (245.4)	Ber. 5.71 Gef. **)
4-Cyclohexyl-phenylcyanat	91		134—137/0.5	C ₁₃ H ₁₅ NO (201.3)	Ber. 6.96 Gef. 7.20
4-Cyanato-biphenyl	52	50		C ₁₃ H ₉ NO (195.2)	Ber. 7.17 Gef. 7.54
α-Naphthylcyanat	96	krist. *)	161/11	C ₁₁ H ₇ NO (169.2)	Ber. 8.28 Gef. 7.79
β-Naphthylcyanat	97	krist. *)	131/1.5	C ₁₁ H ₇ NO (169.2)	Ber. 8.28 Gef. **)
1.3-Dicyanato-benzol	85	80		C ₈ H ₄ N ₂ O ₂ (160.1)	Ber. 17.50 Gef. 17.30
1.4-Dicyanato-benzol	93.5		110—111	C ₈ H ₄ N ₂ O ₂ (160.1)	Ber. 17.50 Gef. 17.58
3.5-Dicyanato-toluol	57	70—72		C ₉ H ₆ N ₂ O ₂ (174.2)	Ber. 16.09 Gef. **)
1.3.5-Tricyanato-benzol	64	94		C ₉ H ₃ N ₃ O ₃ (201.1)	Ber. 20.89 Gef. 20.79
4.4'-Dicyanato-biphenyl	85	131		C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₂ (236.2)	Ber. 11.86 Gef. 11.87
2.2-Bis-[4-cyanato-phenyl]- propan	96.5	80		C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ (278.3)	Ber. 10.07 Gef. 10.10
2.2'-Dicyanato-binaphthyl-(1.1')	70	134		C ₂₂ H ₁₂ N ₂ O ₂ (336.3)	Ber. 8.33 Gef. 8.06
3-Trifluormethyl-phenylcyanat	61		55/1.5	C ₈ H ₄ F ₃ NO (187.1)	Ber. 7.49 Gef. 6.99
2-Chlor-phenylcyanat	91.5		62/0.5	C ₇ H ₄ ClNO (153.6)	Ber. 9.12 Gef. 8.82

Fortsetzung der Tabelle

Verbindung	Ausb. %	Schmp. °C	Sdp. °C/Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	N
3-Chlor-phenylcyanat	89		81—85/2	C ₇ H ₄ ClNO (153.6)	Ber. 9.12 Gef. **)
4-Chlor-phenylcyanat	68	42	56/0.2	C ₇ H ₄ ClNO (153.6)	Ber. 9.12 Gef. 8.70
2.6-Dichlor-phenylcyanat		46—48		C ₇ H ₃ Cl ₂ NO (189.0)	Ber. 7.41 Gef. 7.47
5-Chlor-2-methyl-phenylcyanat	69	63		C ₈ H ₆ ClNO (167.6)	Ber. 8.35 Gef. **)
6-Chlor-2-methyl-phenylcyanat	82		88—91/2	C ₈ H ₆ ClNO (167.6)	Ber. 8.35 Gef. **)
4-Chlor-2-methyl-phenylcyanat	98.5	61		C ₈ H ₆ ClNO (167.6)	Ber. 8.35 Gef. 8.21
3-Chlor-2-methyl-phenylcyanat	97	54—55		C ₈ H ₆ ClNO (167.6)	Ber. 8.35 Gef. 8.27
4-Chlor-3-methyl-phenylcyanat	95	38		C ₈ H ₆ ClNO (167.6)	Ber. 8.35 Gef. 8.00
6-Chlor-3-methyl-phenylcyanat		55		C ₈ H ₆ ClNO (167.6)	Ber. 8.35 Gef. 8.33
4-Nitro-phenylcyanat	76	66		C ₇ H ₄ N ₂ O ₃ (164.1)	Ber. 17.07 Gef. 16.83
3-Nitro-phenylcyanat	78	60		C ₇ H ₄ N ₂ O ₃ (164.1)	Ber. 17.07 Gef. 16.64
4-Nitro-3-methyl-phenylcyanat	65	53		C ₈ H ₆ N ₂ O ₃ (178.1)	Ber. 15.73 Gef. 15.89
2-Methoxy-phenylcyanat	94		93/2.3	C ₈ H ₇ NO ₂ (149.1)	Ber. 9.39 Gef. 9.10
3-Methoxy-phenylcyanat	94		74/0.7	C ₈ H ₇ NO ₂ (149.1)	Ber. 9.39 Gef. 9.36
2-Methoxy-4-allyl-phenylcyanat	78		104—109/0.5	C ₁₁ H ₁₁ NO ₂ (189.2)	Ber. 7.40 Gef. 7.71
4-Methylmercapto-phenylcyanat	79		103/0.8	C ₈ H ₇ NOS (165.1)	Ber. 8.48 Gef. 8.37
2.4-Bis-methylmercapto-3-methyl-phenylcyanat	95	81		C ₁₀ H ₁₁ NOS ₂ (225.2)	Ber. 6.22 Gef. **)
1.4-Dicyanato-anthrachinon	87	140 (Zers.)		C ₁₆ H ₆ N ₂ O ₄ (290.2)	Ber. 9.65 Gef. 8.90
1.5-Dicyanato-anthrachinon	93	225 (Zers.)		C ₁₆ H ₆ N ₂ O ₄ (290.2)	Ber. 9.65 Gef. **)
4-Acetyl-phenylcyanat	92.5	59		C ₉ H ₇ NO ₂ (161.2)	Ber. 8.69 Gef. 8.76
2-Acetyl-phenylcyanat	82		110/0.6	C ₉ H ₇ NO ₂ (161.2)	Ber. 8.69 Gef. 8.88
4-Cyanato-benzaldehyd	95	54		C ₈ H ₅ NO ₂ (147.1)	Ber. 9.52 Gef. 9.45
4-Acetamino-phenylcyanat	50	123—125		C ₉ H ₈ N ₂ O ₂ (176.2)	Ber. 15.90 Gef. 15.75
4-Dimethylamino-3-methyl-phenylcyanat			100/10	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O (176.2)	Ber. 15.90 Gef. **)
4-Cyanato-benzoesäure-methylester	70	46		C ₉ H ₇ NO ₃ (177.2)	Ber. 7.91 Gef. 7.73
2-Cyanato-benzoesäure-methylester	87	61—62		C ₉ H ₇ NO ₃ (177.2)	Ber. 7.91 Gef. 7.49

Fortsetzung der Tabelle

Verbindung	Ausb. %	Schmp. °C	Sdp. °C/Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	N
2-Cyano-to-benzoessäure- äthylester	70		97—100/2.5	C ₁₀ H ₉ NO ₃ (191.2)	Ber. 7.33 Gef. **)
2-Cyano-to-benzoessäure- phenylester	98	56—58		C ₁₄ H ₉ NO ₃ (239.2)	Ber. 5.86 Gef. **)
2-Cyano-to-3-methyl-benzo- säure-methylester		38	115/0.3	C ₁₀ H ₉ NO ₃ (191.2)	Ber. 7.33 Gef. **)
1-Cyano-to-naphthoesäure-(2)- methylester	83	86		C ₁₃ H ₉ NO ₃ (227.2)	Ber. 6.17 Gef. **)
3-Cyano-to-naphthoesäure-(2)- methylester		95		C ₁₃ H ₉ NO ₃ (227.2)	Ber. 6.17 Gef. 6.27
5-Cyano-to-chinolin	81	101		C ₁₀ H ₆ N ₂ O (170.2)	Ber. 16.46 Gef. 16.18
β,β,β-Trichlor-äthylcyanat	93		70—71/5	C ₃ H ₂ Cl ₃ NO (174.4)	Ber. 8.03 Gef. 8.04
β,β,β-Tribrom-äthylcyanat	85		73/2.5	C ₃ H ₂ Br ₃ NO (307.8)	Ber. 4.55 Gef. 4.32
β,β,β-Trifluor-äthylcyanat	80		32/2	C ₃ H ₂ F ₃ NO (125.1)	Ber. 11.19 Gef. 11.08
β,β-Dichlor-äthylcyanat			45—48/1	C ₃ H ₃ Cl ₂ NO (140.0)	Ber. 10.00 Gef. 10.06
3-Cyano-to-buten-(2)-carbon- säure-(1)-äthylester	73		45—50/ 0.5—0.8	C ₇ H ₉ NO ₃ (155.2)	Ber. 9.03 Gef. 8.66

*) Schmp.-Angabe wegen Trimerisation beim Erhitzen ungenau.

***) Identifizierung durch IR-Spektren-Vergleich mit ähnlichen Cyansäureestern.

Tris-[4-methyl-phenyl]-cyanurat

a) 1 g *4-Methyl-phenylcyanat* wird mit 5—10 mg $AlCl_3$ versetzt und kurz auf 50—60° erhitzt. Das Produkt kristallisiert völlig durch zu *Tris-[4-methyl-phenyl]-cyanurat*. Ausb. praktisch quantitativ. Schmp. 216° (Lit.¹²⁾: 207°).

Das IR-Spektrum ist mit dem eines aus Cyanurchlorid und *p*-Kresol hergestellten Vergleichsproduktes identisch.

b) In die Lösung von 1 g *4-Methyl-phenylcyanat* in 5 ccm absol. Äther wird wasserfreie Salzsäure eingeblasen. Nach kurzem Erwärmen auf 50° fällt das *Tris-[4-methyl-phenyl]-cyanurat* praktisch quantitativ aus. Schmp. 215°.

Bei Anwesenheit von Wasser erhält man bei diesem Versuch Carbamidsäure-[4-methyl-phenylester] als Nebenprodukt.

Hinweise

1. Verwendet man statt $AlCl_3$ andere Säuren, Lewis-Säuren, Basen und Salze, wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , $FeCl_3$, $NaOH$, $NaOCH_3$, Na-Acetat und Na-Boranat, so erhält man, auch beim Arbeiten in anderen Lösungsmitteln, wie Ligroin, Benzol, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton, ähnliche Ergebnisse.

2. Trimerisiert man größere Mengen, so ist das Arbeiten im Lösungsmittel vorzuziehen.

¹²⁾ R. OTTO, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 2238 [1887].