

## ERNST GRIGAT UND ROLF PÜTTER

Chemie der Cyansäureester, II<sup>1)</sup>

## Umsetzung von Cyansäureestern mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen

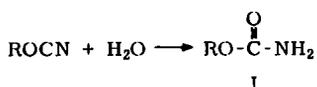
Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Zwischenproduktenabteilung der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

(Eingegangen am 4. Mai 1964)

Die Umsetzung der Cyansäureester<sup>1)</sup> mit Wasser führt zu Carbamidsäureestern, mit Alkoholen<sup>2)</sup> und Phenolen<sup>3)</sup> zu Kohlensäure-diester-imiden.

## 1. UMSETZUNG MIT WASSER

R. STROH und H. GERBER<sup>4)</sup> haben als einzige Umsetzung der von ihnen aufgefundenen sterisch gehinderten Cyansäureester diejenige mit Wasser beschrieben. Sie führt zu Carbamidsäureestern (I).

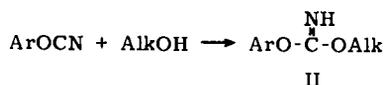


Auch die sterisch nicht gehinderten Cyanate<sup>1)</sup> lassen sich glatt mit Wasser in Gegenwart von Säure zu den Carbamidsäureestern (I) umsetzen<sup>5)</sup>. Eine weitere Reinigung erübrigt sich meist.

Alkalische Verseifung der Cyansäureester führt zu den Ausgangshydroxylverbindungen.

## 2. UMSETZUNG MIT ALKOHOLEN

Cyansäureester setzen sich mit Alkoholen ohne Zusatz eines Katalysators nicht um; Äthanol ist sogar vielfach ein geeignetes Lösungsmittel zum Umkristallisieren. In Gegenwart von Basen, wie Alkalialkoholaten, -hydroxyden, -carbonaten, -hydriden, aber auch von Calciumchlorid, wird Alkohol jedoch an die Cyanatgruppe addiert. So erhält man aus Arylcyanaten mit Alkoholen die bisher nicht herstellbaren Kohlensäure-alkylester-arylester-imide (II)<sup>2)</sup>,



<sup>1)</sup> I. Mittel.: E. GRIGAT und R. PÜTTER, Chem. Ber. 97, 3012 [1964], vorstehend.

<sup>2)</sup> FARBENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen (Erf.: E. GRIGAT, R. PÜTTER), Dtsch. Bundespat. Anmeldung F 41 347 IV b/12 o (November 1963).

<sup>3)</sup> FARBENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen (Erf.: E. GRIGAT, R. PÜTTER), D. A. S. 1178421 (24. 9. 64).

<sup>4)</sup> Angew. Chem. 72, 1000 [1960].

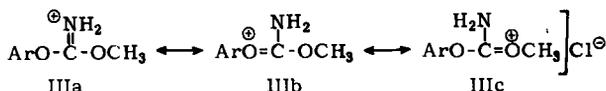
<sup>5)</sup> In jüngster Zeit (April 1964) wurde von D. MARTIN (Angew. Chem. 76, 303 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 311 [1964]) die Herstellung von Phenylcyanat durch Zersetzung von 5-Phenoxy-1.2.3.4-thiaziazol bekanntgegeben und hierbei auch die Verseifung von Phenylcyanat zu Carbamidsäurephenylester beschrieben.

aus Alkylcyanaten je nach Wahl des Alkohols symmetrische oder die bisher ebenfalls nicht beschriebenen unsymmetrischen Kohlensäure-dialkylester-imide.

Mit größeren Mengen Alkoholat wird das primär gebildete II weiter umgesetzt: Unter dem Einfluß des Alkoholats zerfällt es teilweise in das entsprechende Phenol und Alkylcyanat, das aber nicht faßbar ist, da es seinerseits zum Teil Alkoholat zum symmetrischen Kohlensäure-dialkylester-imid addiert, zum anderen Teil zu Trialkylcyanurat trimerisiert.

Die Kohlensäure-alkylester-arylester-imide (II) sind in Form ihrer Salze nicht beständig. Am Beispiel des Kohlensäure-methylester-[2.4-dimethyl-phenylester]-imids stellten wir fest, daß beim Lösen in Salzsäure Methylchlorid entweicht.

Die protonierte Form



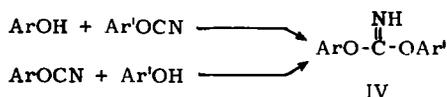
stabilisiert sich durch Abstoßen eines Methylkations aus der mesomeren Grenzform IIIc. Man erhält neben Methylchlorid den Carbamidsäure-[2.4-dimethyl-phenylester].

In der Hitze sind die Kohlensäure-alkylester-arylester-imide (II) nicht beständig, man erhält letzten Endes Phenol und Trialkylcyanurat. Der Weg dürfte über ein Alkylcyanat gehen, das sich unter den Zersetzungsbedingungen trimerisiert.

### 3. UMSETZUNG MIT PHENOLEN

Während Phenole in der Wärme eine Trimerisierung der Cyansäureester begünstigen können, reagieren die gleichen Partner in Gegenwart einer Base zu Kohlensäurediester-imiden.

Bei der Umsetzung von Arylcyanaten erhält man je nach Wahl der Phenole symmetrische oder die bis dahin nicht zugänglichen unsymmetrischen Kohlensäure-diarylester-imide (IV)<sup>3)</sup>, wobei im allgemeinen beide möglichen Wege der Synthese beschriftet werden können:



Ein Vertreter der Stoffklasse IV wurde von M. HEDAYATULLAH und L. DENIVELLE<sup>6)</sup> in jüngerer Zeit beschrieben.

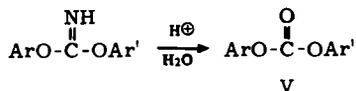
Die unsymmetrischen Kohlensäure-diarylester-imide IV sind im allgemeinen nicht destillierbar. Sie zerfallen, den symmetrischen analog<sup>7)</sup>, in der Wärme in das betreffende Phenol und Cyanurat. In der Regel entsteht hierbei das stärker saure Phenol, während das weniger saure im Cyanurat wiederzufinden ist. Geht man von einem stark elektronenziehend substituierten Arylcyanat aus und setzt es mit Phenolat um, so erfolgt über die Stufe des Kohlensäure-diarylester-imids ein Austausch der Funktionen.

<sup>6)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **256**, 4029 [1963].

<sup>7)</sup> J. U. NEF, Liebigs Ann. Chem. **287**, 310 [1895].

So erhält man aus *p*-Nitro-phenylcyanat und Phenolat bei Raumtemperatur praktisch quantitativ *p*-Nitro-phenolat und die Folgeprodukte des Phenylcyanats (Kohlensäure-diphenylester-imid und Triphenylcyanurat).

Die saure Verseifung<sup>8)</sup> der unsymmetrischen Kohlensäure-diarylester-imide IV führt auch zu unsymmetrischen Kohlensäureestern (V).



Für die durch Umsetzung von Alkylcyanaten mit Phenolen erhaltenen Kohlensäure-alkylester-arylester-imide gilt das im Abschnitt 2 Gesagte.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

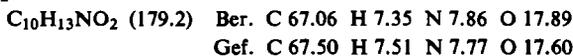
*Carbaminsäure-phenylester*: 11.9 g (100 mMol) *Phenylcyanat* werden unter Kühlung in 100 ccm 10-proz. *Salzsäure* eingetroppt. In exothermer Reaktion bildet sich der *Carbaminsäure-phenylester*, der ausfällt und durch Absaugen gewonnen wird. Ausb. 13.3 g (97% d. Th.), Schmp. 142–143° (Lit.<sup>9)</sup>: 143°).

*Carbaminsäure- $\alpha$ -naphthylester*: 16.9 g (100 mMol)  *$\alpha$ -Naphthylcyanat*, gelöst in 90 ccm Aceton, werden langsam unter Köhlen und Rühren in 50 ccm 20-proz. *Salzsäure* eingetroppt. Nach halbstdg. Nachrühren bei 40° saugt man den ausgefallenen *Carbaminsäure- $\alpha$ -naphthylester* ab. Ausb. 17.2 g (92% d. Th.), Schmp. 160–162° (aus Benzol) (Lit.<sup>9)</sup>: 158°).

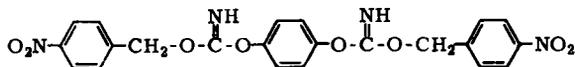
*Anmerkung*: Analog wurden umgesetzt: *4-Methyl-phenylcyanat*; *2,4-Dimethyl-phenylcyanat*; *1,4-Dicyanato-benzol*; *4-Cyanato-biphenyl*; *2,4-Dichlor-phenylcyanat*; *4-Methoxycarbonyl-phenylcyanat*; *4-Nitro-phenylcyanat*;  $\beta,\beta,\beta$ -*Trichlor-äthylcyanat*. In allen Fällen erhielten wir die entsprechenden Carbaminsäureester in guten Ausbeuten.

Bei größeren Ansätzen ist das Arbeiten im Lösungsmittel vorzuziehen.

*Kohlensäure-methylester-[2,4-dimethyl-phenylester]-imid*: Bei 0° werden 50 g (0.34 Mol) *2,4-Dimethyl-phenylcyanat* in eine Lösung von 0.1 g *Natrium* in 13 g *Methanol* eingetroppt. Nach einstdg. Nachrühren bei Raumtemperatur destilliert man das ölige Reaktionsprodukt i. Vak. und erhält so als Hauptfraktion das *Kohlensäure-methylester-[2,4-dimethyl-phenylester]-imid* vom Sdp.<sub>0.2</sub> 66–68°.

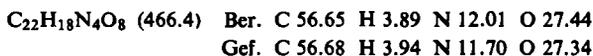


*1,4-Bis-[4-nitro-benzyloxy-carbimidoyloxy]-benzol (VI)*: Eine Lösung von 8.0 g (0.05 Mol) *1,4-Dicyanato-benzol* in 100 ccm Benzol wird in eine Suspension von 15.3 g (0.10 Mol) *4-Nitro-benzylalkohol* in 150 ccm Benzol eingetroppt. Das ausgefallene VI



VI

wird durch Absaugen isoliert. Ausb. 14 g (60% d. Th.), Schmp. 158°.



<sup>8)</sup> J. U. NEF, Liebigs Ann. Chem. 287, 319 [1895].

<sup>9)</sup> L. GATTERMANN, Liebigs Ann. Chem. 244, 43 [1888].

Die nachfolgende Tabelle gibt die Schmp. und Sdp. einiger weiterer Additionsprodukte von Alkoholen an Cyansäureester wieder.

| Schmelz- und Siedepunkte einiger Additionsprodukte<br>von Alkoholen an Cyansäureester |                |              | $\text{RO}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$ |                        |
|---|----------------|--------------|---|------------------------|
| R   | R'             | Sdp./Torr    | Summenformel<br>(Mol.-Gew.)                                     | N                      |
| 2.4-Dimethyl-phenyl   | n-Propyl       | 91–93°/0.2   | $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$<br>(207.3)              | Ber. 6.76<br>Gef. 6.78 |
| 2.4-Dimethyl-phenyl   | Isopropyl      | 86–88°/0.2   | $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$<br>(207.3)              | Ber. 6.76<br>Gef. 6.83 |
| 2.4-Dimethyl-phenyl   | Benzyl         | 137–138°/0.2 | $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$<br>(255.3)              | Ber. 5.49<br>Gef. 5.31 |
| 2.4-Dimethyl-phenyl   | 4-Nitro-benzyl | Schmp. 100°  | $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$<br>(300.3)     | Ber. 9.33<br>Gef. 9.37 |
| 3-Chlor-phenyl  | 4-Nitro-benzyl | Schmp. 104°  | $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_4$<br>(306.7)   | Ber. 9.13<br>Gef. 9.20 |
| $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor-äthyl   | Isopropyl      | 60–63°/0.18  | $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NO}_2$<br>(234.5)      | Ber. 5.97<br>Gef. 6.11 |

*Kohlensäure-[4-methyl-phenylester]-[2.4-dimethyl-phenylester]-imid*: In eine Lösung von 3.99 g (30.0 mMol) 4-Methyl-phenylcyanat in 10 ccm Aceton werden bei Raumtemperatur gleichzeitig eine Lösung von 3.66 g (30.0 mMol) 2.4-Dimethyl-phenol, gelöst in 4 ccm Aceton, und 3.03 g (30.0 mMol) Triäthylamin eingegossen. Die Temperatur steigt um 5° an. Nach halbstdg. Nachrühren werden Amin und Aceton i. Vak. abgezogen. Das Kohlensäure-diesterimid bleibt als Öl in nahezu quantitat. Ausb. und ausreichender Reinheit zurück. Bei der Destillation tritt Zers. ein, es kann deshalb kein Sdp. angegeben werden. Das Infrarotspektrum zeigt keine Cyanatbande bei 4.5  $\mu$  mehr. Dagegen ist die für Kohlensäure-diesterimide charakteristische Bande bei 5.9  $\mu$  ausgeprägt.

Analyse des Rohproduktes:

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (255.3) Ber. C 75.27 H 6.71 N 5.49 O 12.53  
Gef. C 75.23 H 7.14 N 5.91 O 12.72

Das gleiche Produkt (übereinstimmendes IR-Spektrum) erhält man aus 2.4-Dimethyl-phenylcyanat und *p*-Kresol.

*Anmerkung*: Die angegebene Arbeitsweise ist allgemein anwendbar. Nur ist zu beachten, daß bei der Verwendung stark elektronenziehend substituierter Cyansäureester die Möglichkeit eines sofortigen Zerfalls des zunächst gebildeten Kohlensäure-diesterimids besteht (vgl. allgemeinen Teil). Eine Reinigung der Endprodukte ist im allgemeinen nur möglich, wenn sie fest sind (Umkristallisieren). Die Umsetzung kann aber leicht an Hand des IR-Spektrums kontrolliert werden: Die starke Cyanatbande bei 4.5  $\mu$  verschwindet, und eine starke Bande bei 5.9  $\mu$  ( $\text{>C=N-}$ ) bildet sich aus.