





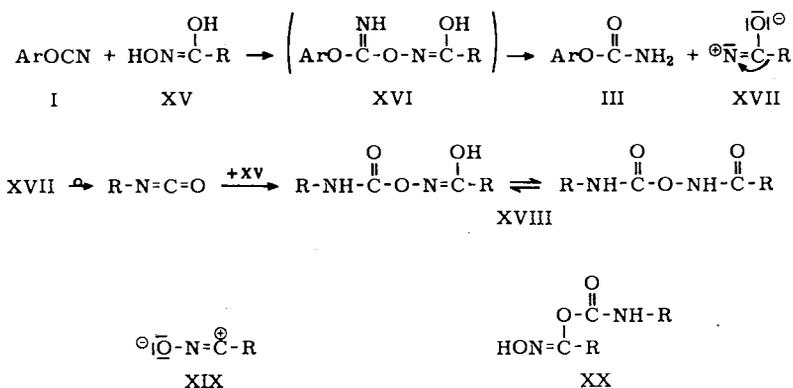
erhielten wir aus Thiobenzhydrazid mit Cyansäureestern neben einem noch nicht näher untersuchten hochschmelzenden Nebenprodukt, dessen Menge mit der Umsetzungstemperatur steigt, 2-Amino-5-phenyl-1.3.4-thiadiazol (XIV).

*o*-Cyanato-benzoesäure-methylester reagierte gleichartig. Es bildete sich XIV, das oben erwähnte hochschmelzende Produkt und Salicylsäure-methylester.

Neben Carbamidsäureestern (III) entstehen bei der Umsetzung von Cyansäureestern mit Hydroxamsäuren (XV) Produkte mit der Summenformel des jeweiligen Hydroxamsäureanhydrids. Diese Verbindungen erwiesen sich als identisch mit den Substanzen, die wir aus Hydroxamsäuren und Isocyanat<sup>7,8)</sup> zum Vergleich herstellten (XVIII). Nach primärer Addition der Hydroxamsäure an den Cyansäureester und Abspaltung von Carbamidsäureester aus dem nicht gefaßten Zwischenprodukt XVI isomerisiert sich also das Fragment XVII wie beim LOSSENSchen Abbau zum Isocyanat, das dann seinerseits mit einem weiteren Molekül Hydroxamsäure die *O*-Carbamoyl-hydroxamsäure XVIII bildet<sup>9)</sup>.

Aus diesem Reaktionsablauf ergibt sich, daß sich die Hydroxamsäure erwartungsgemäß mit der Oximgruppe an den Cyansäureester angelagert hat. Bei einer Addition von XV mit der OH-Gruppe wäre statt XVII das Fragment XIX entstanden, das andere Reaktionsprodukte ergeben hätte.

Hierdurch wird auch die bereits angegebene<sup>7-9)</sup> Struktur XVIII für das Additionsprodukt von Isocyanat an Hydroxamsäuren gegenüber der ebenfalls möglichen Struktur XX erneut wahrscheinlich gemacht.

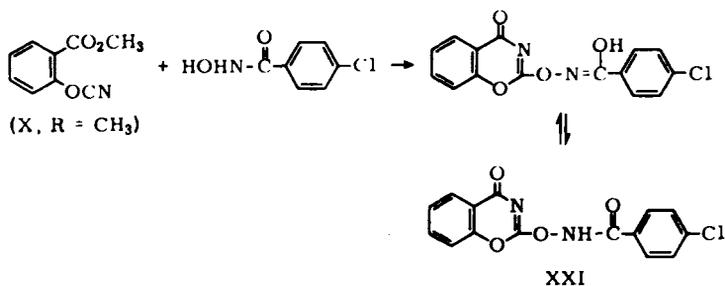


Aus *o*-Cyanato-benzoesäure-methylester (X, R = CH<sub>3</sub>) und 4-Chlor-benzhydroxamsäure konnten wir das Benzoxazinonderivat XXI isolieren.

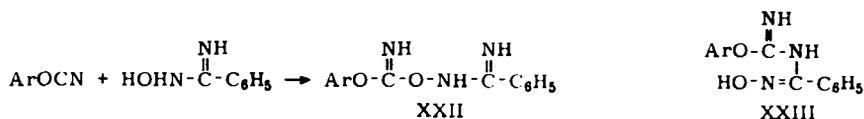
7) R. MARQUIS, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **143**, 1163 [1906].

8) T. MUKAIYAMA und H. NOHIRA, J. org. Chemistry **26**, 782 [1961].

9) Ein gleichartiger Reaktionsablauf wurde schon von C. D. HURD und L. BAUER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2791 [1954], bei der Umsetzung von Hydroxamsäuren mit Sulfochloriden beobachtet.



Benzamidoxim addiert Cyansäureester im Molverhältnis 1:1. Von den beiden möglichen Strukturen für das Endprodukt halten wir aufgrund des IR-Spektrums und der Unlöslichkeit in verd. Alkali XXII für wahrscheinlicher; XXIII kann aber nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.



### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Carbamidsäure-[2.4-dimethyl-phenylester]* (III, Ar = 2.4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>): 7.35 g (50 mMol) 2.4-Dimethyl-phenylcyanat werden zusammen mit 7 ccm p. a. Eisessig in 20 ccm Benzol unter Feuchtigkeitsausschluß 40 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Stehenlassen über Nacht wird der ausgefallene *Carbamidsäureester* durch Absaugen isoliert. Ausb. 7.8 g (94.5%), Schmp. 158–159°. (Identifizierung durch IR-Spektren-Vergleich und Misch-Schmp. mit einer durch saures Verseifen von 2.4-Dimethyl-phenylcyanat (vgl. l. c.<sup>10</sup>) erhaltenen Vergleichsprobe.) Aus dem Filtrat erhält man nach Abziehen des Benzols *Acetanhydrid* (identifiziert durch IR-Spektrum).

*Anmerkung:* Ein analog mit 3-Chlor-phenylcyanat und Benzoesäure durchgeführter Versuch ergab *Carbamidsäure-[3-chlor-phenylester]* und *Benzoesäureanhydrid*.

*Thiocarbamidsäure-O-[2.4-dimethyl-phenylester]* (VI, Ar = 2.4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>): Zu einer Suspension von 30.4 g (400 mMol) *Thioessigsäure* in 150 ccm Petroläther tropft man bei 10° 29.4 g (200 mMol) 2.4-Dimethyl-phenylcyanat. Nach kurzem Erhitzen auf Rückflußtemperatur saugt man kalt den ausgefallenen *Thiocarbamidsäureester* ab. Ausb. 28 g (77.5%), Schmp. 139–140°. (Identifiziert durch IR-Spektren-Vergleich und Misch-Schmp. mit einer aus 2.4-Dimethyl-phenylcyanat und H<sub>2</sub>S hergestellten Vergleichssubstanz (vgl. l. c.<sup>11</sup>).) Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende *Essigsäure-thioessigsäure-anhydrid* durch Destillation gereinigt. Ausb. 16 g (68%), Sdp.<sub>42</sub> 78–79° (Lit.-Angaben von 119 bis 158°, vgl. l. c.<sup>12</sup>).

*Anmerkung 1:* Beim Umsetzen von 13.3 g (100 mMol) 4-Methyl-phenylcyanat und 7.6 g (100 mMol) *Thioessigsäure* in 60 ccm Benzol, wie vorstehend, kristallisierten aus dem vom Benzol befreiten Filtrat nach 2 Tagen 3.0 g (14.5%) *N-Acetyl-thiokohlensäure-O-[4-methyl-*

<sup>10</sup>) E. GRIGAT und R. PÜTTER, Chem. Ber. 97, 3018 [1964].

<sup>11</sup>) E. GRIGAT und R. PÜTTER, Chem. Ber. 97, 3022 [1964].

<sup>12</sup>) Beilsteins Handbuch der organ. Chem., Hauptwerk, Bd. 2, S. 232, I. Erg.-W., S. 101.

*phenylester*]-amid vom Schmp. 142–144° (aus Benzol) aus. (Übereinstimmendes IR-Spektrum mit aus 4-H<sub>3</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–O–CS–NH<sub>2</sub> durch Acetylierung gewonnener Vergleichsprobe<sup>13)</sup>.)

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S (209.2) Ber. C 57.41 H 5.30 N 6.70 O 15.29 S 15.30  
Gef. C 57.48 H 5.41 N 6.97 O 15.28 S 14.82

*Anmerkung 2:* Bei einer analogen Umsetzung von 2,4-Dimethyl-phenylcyanat mit Xanthogensäure erhielten wir beim Einsatz von 8.0 g Kaliumxanthogenat 2.5 g (48%) Xanthogensäureanhydrid (IX) vom Schmp. 55–56° (aus Äthanol) (Lit.<sup>13)</sup>: 55°).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (210.1) Ber. C 34.29 H 4.80 O 15.25 S 45.68  
Gef. C 34.85 H 5.02 O 15.34 S 45.28

*Thiocarbamidsäure-O-[2,4-dimethyl-phenylester]* (VI, Ar = 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) und *Benzonitril*: Zu einer Suspension von 6.75 g (50.0 mMol) Thiobenzamid in 100 ccm Petroläther werden bei Raumtemperatur 7.35 g (50.0 mMol) 2,4-Dimethyl-phenylcyanat getropft. Es tritt leichte Erwärmung ein. Der ausgefallene Thiocarbamidsäureester wird nach Stehenlassen über Nacht durch Absaugen isoliert. Ausb. 8.8 g (97%), Schmp. 138–139°.

Nach Einengen des Filtrats bleiben 5.0 g (97%) Benzonitril als gelbliches Öl zurück. Identifizierung durch IR-Spektrum.

*Anmerkung:* Analog wurden aus 3-Chlor-phenylcyanat (99%), *p*-Phenylendicyanat (96%), 4-Acetyl-phenylcyanat (89%) und β,β,β-Trichlor-äthylcyanat (97%) und Thioacetamid neben Acetonitril die entsprechenden Thiocarbamidsäureester in den in Klammern angegebenen Ausbeuten erhalten.

*Thiocarbamidsäure-[2-methoxycarbonyl-phenylester]* (XI, R = CH<sub>3</sub>): 3.75 g (50.0 mMol) Thioacetamid werden bei 10° portionsweise in eine Lösung von 8.85 g (50.0 mMol) 2-Cyanatobenzoessäure-methylester in 30 ccm Methanol gegeben. Es tritt Temperaturerhöhung bis 25° ein. Der Thiocarbamidsäureester fällt aus und wird durch Absaugen isoliert. Ausb. 10 g (95%), Schmp. 142–143° (aus Äthanol).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>S (211.2) Ber. C 51.19 H 4.30 N 6.63 O 22.73 S 15.15  
Gef. C 51.28 H 4.29 N 6.82 O 22.99 S 15.07

2-Amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol (XIV): Zu 6.1 g (40 mMol) Thiobenzhydrazid, die in 50 ccm Äther teilweise gelöst sind, werden unter Eiskühlung bei 0° 5.3 g (40 mMol) 4-Methyl-phenylcyanat gegeben. Nach 2stdg. Rühren wird weitere 12 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt, dann wird das ausgefallene hellgelbe Produkt (6.2 g) durch Absaugen isoliert. Durch Extraktion mit 100 ccm siedendem Äthanol werden daraus 4.7 g (66.5%) des Thiadiazols vom Schmp. 223–224° (Lit.: 222–223°<sup>14</sup>) bzw. 225°<sup>15</sup>) erhalten. 1.5 g eines alkoholunlöslichen Produktes vom Schmp. 305° (aus Dimethylformamid) bleiben zurück.

*Anmerkung:* Arbeitet man bei höheren Temperaturen, so wird der Anteil der hochschmelzenden Substanz größer.

*O-Phenylcarbamoyl-benzhydroxamsäure* (XVIII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Zu einer Lösung von 27.4 g (200 mMol) Benzhydroxamsäure in 30 ccm Aceton gibt man 1 ccm Pyridin und tropft dann bei 0–5° 11.9 g (100 mMol) Phenylcyanat ein (geringe Wärmetönung). Nach halbstdg. Nachrühren wird das Lösungsmittel i. Vak. zur Hälfte entfernt und der ausfallende Niederschlag durch Absaugen isoliert: 18 g. Nach Auskochen mit Äther bleiben 16.9 g der Hydroxamsäure zurück, die bei 169–173° CO<sub>2</sub> abspaltet, dabei in *N,N'*-Diphenyl-harnstoff übergeht, der dann endgültig bei 238–239° schmilzt (vgl. l. c. <sup>8,9)</sup>) (Lit.<sup>9)</sup>: Umwandlung bei 180°, Schmp. 232°). Das IR-Spektrum stimmt überein mit dem einer aus Phenylisocyanat und Benzhydro-

<sup>13)</sup> H. WELDE, J. prakt. Chem. [2], 15, 44 [1877].

<sup>14)</sup> G. YOUNG und W. EYRE, J. chem. Soc. [London] 79, 54 [1901].

<sup>15)</sup> E. HOGGARTH, J. chem. Soc. [London] 1949, 1164.

xamsäure hergestellten Vergleichsprobe<sup>7,8</sup>). Aus dem zum Auskochen verwandten Äther erhält man 1.1 g des *Carbamidsäure-phenylesters* vom Schmp. 143°. (Identifizierung durch IR-Spektren-Vergleich und Misch-Schmp. mit einer durch Verseifen von Phenylcyanat<sup>10</sup>) gewonnenen Vergleichsprobe.)

Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft. Weitere 20 g Festsubstanz bleiben zurück, die zum größeren Teil aus dem Carbamidsäureester, zum kleineren aus weiterer Hydroxamsäure XVIII (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) bestehen. 8 g der letztgenannten Komponente mit gleichem Schmelzverhalten und übereinstimmendem IR-Spektrum konnten aus dieser Mischung nach Auskochen mit Äther, Auflösen des Restes in wäbr. Natronlauge und Fällern mit HCl, Neutralwaschen und Trocknen noch gewonnen werden. Gesamtausb. 24.9 g (97%). Analyse von XVIII (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (256.3) Ber. C 65.62 H 4.72 N 10.93 O 18.73  
Gef. C 65.71 H 4.83 N 10.92 O 19.09

Analyse einer durch Erhitzen des vorstehenden Produktes über 170° gewonnenen *N,N'*-Diphenyl-harnstoff-Probe:

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (212.2) Ber. C 73.56 H 5.70 N 13.20 O 7.54  
Gef. C 73.60 H 5.95 N 13.28 O 8.09

Die Tab. gibt eine Übersicht über weitere analog hergestellte Hydroxamsäurederivate. Zu deren Herstellung wurden die folgenden Cyansäureester herangezogen, aus denen sich dabei jeweils die Carbamidsäureester bildeten: *4-Methyl-*, *2,4-Dimethyl-* und *3-Chlor-phenylcyanat* sowie *β,β-Trichlor-äthylcyanat*.

Dargestellte Hydroxamsäurederivate XVIII  
R—NH—CO—O—NH—CO—R

R	Umwandl.-Punkt *) (CO <sub>2</sub> -Abgabe)	Schmp. **)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				
				C	H	N	O	Cl
4-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	165—167°	284°	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (325.2)	Ber. 51.71 Gef. 52.28	3.10 3.42	8.62 8.86	14.45 14.96	21.80 21.55
3-O <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	176—186°	238—240°	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (346.3)	Ber. 48.56 Gef. 48.54	2.91 3.23	16.18 16.24	32.35 32.53	— —
4-H <sub>3</sub> C—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	163—174°	266—267°	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (284.3)	Ber. 67.59 Gef. 67.94	5.67 5.67	9.85 10.26	16.88 17.08	— —

\*) Das Einsetzen der CO<sub>2</sub>-Entwicklung differiert von Bestimmung zu Bestimmung oft um einige Grad. Die Tabelle gibt die niedrigsten und höchsten gefundenen Werte verschiedener Schmelzversuche wieder. In der einzelnen Probe findet die CO<sub>2</sub>-Abgabe innerhalb einer Spanne von 2—3° statt.

\*\*) Schmp. des sich während des Erhitzens bildenden entsprechenden symmetrischen Harnstoffs.

*O*-[4-Oxo-1.3-benzoxazinyl-(2)]-[*p*-chlor-benzhydroxamsäure] (XXI): 8.57 g (50.0 mMol) *4-Chlor-benzhydroxamsäure* werden in 30 ccm Wasser durch Zugabe einer Lösung von 2 g NaOH in 25 ccm Wasser gelöst. Bei 0° gibt man eine Lösung von 8.85 g (50.0 mMol) *2-Cyanato-benzoesäure-methylester* in 30 ccm Aceton zu. Trotz Kühlung erwärmt sich die Mischung auf 20°. Nach halbstdg. Nachrühren wird durch Zugabe von 4 ccm konz. Salzsäure das *Benzoxazinon-Derivat* ausgefällt. Ausb. 5.0 g (32%), Schmp. 202—205°.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (316.7) Ber. C 56.89 H 2.86 N 8.85 O 20.21  
Gef. C 56.92 H 3.39 N 9.30 O 20.97

*O*-[2.4-Dimethyl-phenoxy-carbimidoyl]-benzamidoxim (XXII, Ar = 2.4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>): Zu einer Lösung von 6.8 g (50.0 mMol) *Benzamidoxim* in 40 ccm Methanol tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 7.35 g (50.0 mMol) *2,4-Dimethyl-phenylcyanat* in 10 ccm Methanol. Das Additionsprodukt fällt aus und wird durch Absaugen isoliert. Ausb. nach Auskochen mit Methanol: 9.0 g (63.5%), Schmp. 114—115°.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (283.3) Ber. C 67.82 H 6.05 N 14.83 O 11.29  
Gef. C 66.95 H 6.08 N 14.87 O 12.05