

ERNST GRIGAT und ROLF PÜTTER

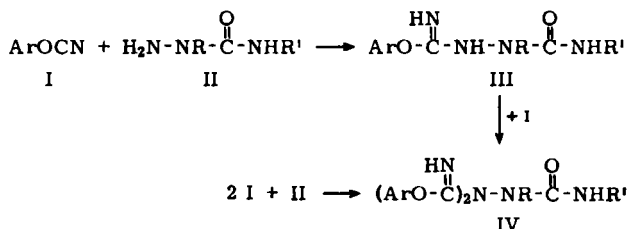
Chemie der Cyansäureester, X¹⁾Umsetzung von Cyansäureestern mit Semicarbaziden
und CyanamidenAus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Zwischenproduktenabteilung der
Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

(Eingegangen am 22. Januar 1965)

Semicarbazide reagieren mit einem Mol. Cyansäureester²⁾ zu Semicarbazid-carbimidsäure-(1)-estern (III), mit zwei Moll. zu Semicarbazid-dicarbimidsäure-(1.1)-diestern (IV). Beide Typen der Umsetzungsprodukte können bei geeigneter Substitution unter Abspaltung eines Phenols bzw. Alkohols zu Triazolidon-Derivaten (V, VI) cyclisieren. — Auch Cyanamide setzen sich mit Cyansäureestern im Molverhältnis 1:1 (bei unsubstituiertem Cyanamid auch 1:2) zu Kohlensäureester-imid-cyanamiden (XIII, XVI) bzw. zu 2-Amino-4.6-diaroxy-(bzw. -dialkoxy)-s-triazinen (XV) um. — Bei der Umsetzung von aromatischen Cyansäureestern mit *ortho*-ständiger Carbonsäureestergruppe erhält man sowohl mit Semicarbaziden als auch Cyanamiden in 2-Stellung entsprechend substituierte 4*H*-1.3-Benzoxazinon-(4)-Derivate (XII, XVIII).

A. UMSETZUNG VON SEMICARBAZIDEN MIT CYANSÄUREESTERN

Bei der Umsetzung von Cyansäure-arylestern³⁾ (I) mit Semicarbaziden (II) entstehen je nach Reaktionsbedingungen und Substitution der Semicarbazide grundsätzlich 4 verschiedene Typen von Reaktionsprodukten. Es kann eine einfache und eine zweifache Addition des Cyanates an die Semicarbazide zu Semicarbazid-carbimidsäure-(1)-estern (III) bzw. Semicarbazid-dicarbimidsäure-(1.1)-diestern (IV) erfolgen, wobei III auch nachträglich durch Umsetzung mit einem weiteren Mol. Cyansäure-arylester in IV übergeführt werden kann.

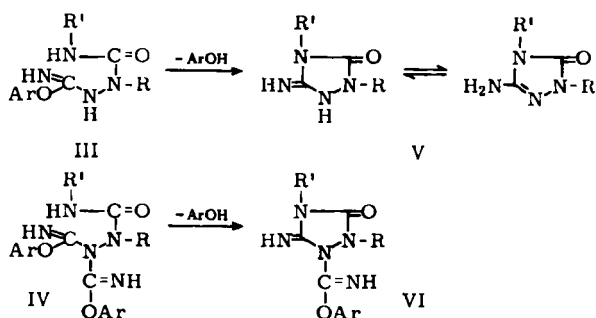


Ferner können die Additionsprodukte III und IV jeweils unter Abspaltung eines Mol. ArOH zu den Triazolidon-Derivaten V bzw. VI cyclisieren.

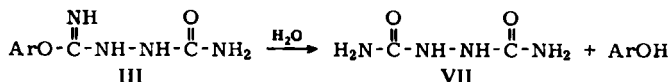
¹⁾ IX. Mitteil.: E. GRIGAT und R. PÜTTER, Chem. Ber. 98, 1359 [1965].

²⁾ E. GRIGAT und R. PÜTTER, Chem. Ber. 97, 3012 [1964]; D. MARTIN, Chem. Ber. 97, 2689 [1964].

³⁾ Mit den vereinzelt ebenfalls zugänglichen stabilen Cyansäure-alkylestern, z. B. Cyansäure- $[\beta, \beta, \beta\text{-trichlor-}\alpha\text{-thylester}]$, nehmen die hier mitgeteilten Umsetzungen prinzipiell den gleichen Verlauf.

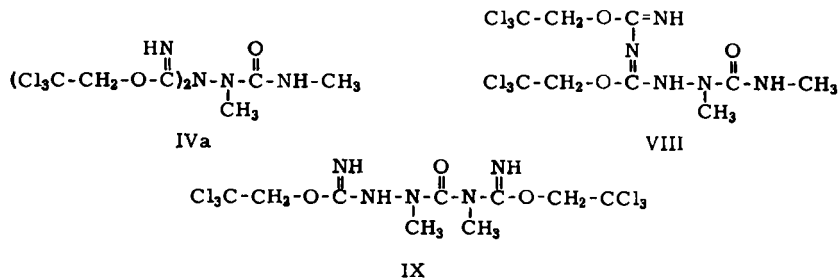


Unsubstituiertes Semicarbazid addiert im allgemeinen, auch als Hydrochlorid, in glatter Reaktion nur 1 Mol. Cyansäureester zu III ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$)^{3a)}. Die Reaktionstemperaturen liegen etwa zwischen 0 und 80°, wobei die höheren Temperaturen beim Hydrochlorid anzuwenden sind. Nur in Einzelfällen kann beim Umsetzen der freien Base ein Anteil einer 2:1-Addition zu IV ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$) festgestellt werden (vgl. experimenteller Teil, Tab. 3). Ringschlüsse zu V oder VI mit R und R' = H wurden nicht beobachtet. Bei Versuchen, III ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$) nachträglich durch Erhitzen in einem Lösungsmittel in V ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$) überzuführen, wird III in Anwesenheit von Wasser zu Hydrazin-*N,N'*-dicarbonsäure-diamid (VII) verseift.



In Abwesenheit von Wasser tritt Zersetzung unter Ölbildung ein, die nicht näher untersucht wurde.

Bei in 2-Stellung methylierten Semicarbaziden werden die übersichtlichsten Ergebnisse in siedendem Äthanol erzielt. Hier ist der Regelfall die Addition von 2 Moll. Cyansäureester an 1 Mol. Semicarbazid zu IV mit $\text{R} = \text{Methyl}$. Doch werden auch bei diesen Semicarbaziden Produkte des Typs III erhalten. Am Beispiel des Reaktionsproduktes aus 2 Moll. β,β,β -Trichlor-äthylcyanat und 1 Mol. 2,4-Dimethyl-semicarbazid konnte H. WALZ⁴⁾ aufgrund der NMR-Spektren zwischen den drei möglichen Strukturen IVa (IV mit CCl_3CH_2 statt Ar und $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$), VIII und IX zugunsten von IVa entscheiden.



^{3a)} Anm. bei d. Korr.: Die Anlagerung von Semicarbazid an 4- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCN}$ zu III ($\text{Ar} = 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$) wurde inzwischen auch von D. MARTIN et al. in einer Zuschrift an die Angew. Chem. (77, 96 [1965]) beschrieben.

⁴⁾ Ing. Abt. AP, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen.

Das Signal der Methylgruppe in 4-Stellung ist zum Dublett aufgespalten und somit die $-\text{NH}-\text{CH}_3$ -Gruppierung noch unverändert vorhanden; ferner sind das zweite Methyl- und die Methylensignale scharf und einheitlich und nur zwei Signale für Imino- bzw. Amino-Protonen im Verhältnis 2:1 vorhanden. Diese Befunde lassen auf die symmetrische Molekülform IV a schließen⁵⁾.

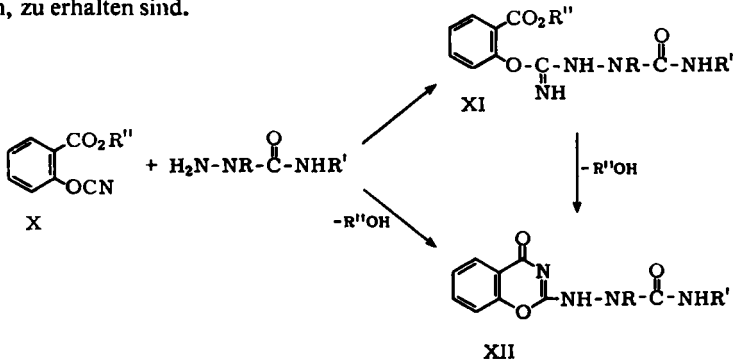
Mit den 2-Phenyl-semicarbaziden konnten wir beim Umsetzen mit Cyansäure-arylestern³⁾ beide Reaktionstypen erhalten. Der Typ III ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) entsteht vorwiegend aus den entsprechenden Semicarbazidhydrochloriden, während die Umsetzung mit den freien Basen in der Kälte zu den gleichen Produkten, in der Hitze dagegen vorwiegend zu den 2:1-Additionsverbindungen des Typs IV ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) führt. Das Ringschlußprodukt V ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{H}$) entstand als Nebenprodukt bei der Umsetzung von 2-Phenyl-semicarbazid mit 4-Methyl-phenylcyanat.

Auch die in 4-Stellung substituierten Semicarbazide lassen sich zu beiden Typen von Additionsprodukten umsetzen. Dabei gilt wiederum vorwiegend, aber nicht ausschließlich, die Regel, daß sich an die freien Semicarbazide bei erhöhten Temperaturen 2 Moll. Cyansäureester addieren, während sich bei Temperaturen um 0° ebenso wie beim Einsatz von Semicarbazidsalzen die Komponenten im Molverhältnis 1:1 umsetzen.

Eine Sonderstellung bezüglich der Ringschlüsse zu den Verbindungen V bzw. VI nehmen die 4-Aryl-substituierten Semicarbazide ein. Bei ihnen tritt der Ringschluß bei der Umsetzung mit Cyansäureestern sowohl im Molverhältnis 1:1 zu V als auch 1:2 zu VI am leichtesten ein. VI erhielten wir sogar ohne Ausnahme nur mit Semicarbaziden, die in 4-Stellung einen Arylsubstituenten tragen. Es ist für beide Ringschluß-typen dagegen unwichtig, ob und wie die 2-Stellung im Semicarbazid substituiert ist.

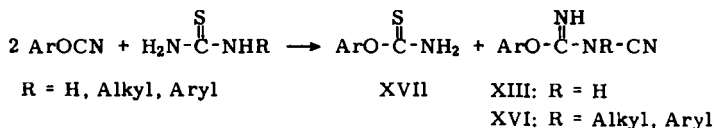
1-Phenyl-semicarbazid reagierte erwartungsgemäß auch bei 80° nicht mit Cyansäure-estern.

Auch Cyansäure-arylester, die in ortho-Stellung eine Carbonsäureestergruppe tragen (X), addieren unsubstituiertes Semicarbazid vorwiegend zu den Semicarbazid-carbimidsäure-(1)-estern XI ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$) (vgl. Versuchsteil, Tab. 1). Dagegen bilden sich mit substituierten Semicarbaziden meist, oft schon bei Raumtemperatur, die Benzoxazinon-Derivate XII, die auch aus XI durch Abspalten von $\text{R}''\text{OH}$, z. B. durch Erhitzen, zu erhalten sind.



⁵⁾ Für die Hilfe bei der Strukturaufklärung sind wir Herrn Dr. H. WALZ sehr zu Dank verpflichtet.

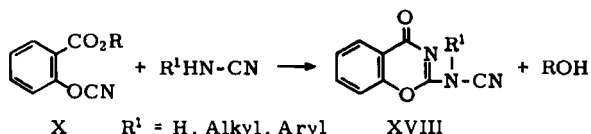
auf 1 Mol. Thioharnstoff einwirken, so reagiert das überschüssige Mol. Cyanat mit dem freigesetzten Cyanamid zu XIII. Entsprechend erhält man XVI aus *N*-mono-substituierten Thioharnstoffen und 2 Moll. Cyanat.



In einigen Fällen läuft die Reaktion sogar stufenweise ab. Beim Umsetzen von Phenylcyanat mit Thioharnstoff fällt zunächst nur XVII ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) aus, das man durch Absaugen entfernt. Erst bei Zugabe einiger Tropfen Triäthylamin zum Filtrat reagieren das überschüssige Cyanat und das entstandene Cyanamid unter Wärmetönung zu XIII ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$). Beide Produkte entstehen mit guten Ausbeuten.

Die Anwendung von Thioharnstoff statt der entsprechenden Cyanamide empfiehlt sich in den Fällen, wo die Herstellung des Cyanamids Schwierigkeiten bereitet (z. B. *N*-Methyl-thioharnstoff statt Methylcyanamid).

Mit 2-Cyanato-arylcyanosäureestern (X) als Cyanatkomponente erhält man in den meisten Fällen schon bei niedrigen Temperaturen ($0-50^\circ$) Ringschlüsse zu den entsprechenden 2-Cyanamino-4*H*-1,3-benzoxazinonen-(4) (XVIII).



In einigen Fällen entstehen allerdings nur die normalen Additionsverbindungen (z. B. XVI, $\text{Ar} = 3\text{-CH}_3\text{O}_2\text{C-naphthyl-(2)}$, $\text{R} = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$) (vgl. Tab. 7).

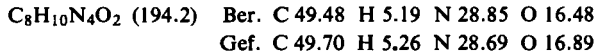
Über Umsetzungen mit XIII, XVI und XVIII wird gesondert berichtet werden.

Im IR-Spektrum weisen alle Produkte der Formeln XIII, XVI und XVIII starke Banden bei 2225 bis 2200/cm auf, jedoch besteht ein charakteristischer Unterschied zwischen den Reaktionsprodukten mit unsubstituiertem Cyanamid (XIII und XVIII mit $\text{R}^1 = \text{H}$) und denen mit substituiertem Cyanamid (XVI und XVIII mit $\text{R}^1 = \text{Alkyl}$ oder Aryl). Während die erstgenannte Gruppe eine normal breite Bande bei 2200/cm aufweist, zeigen alle Verbindungen der 2. Gruppe eine nadelscharfe, lange Bande bei 2225/cm.

Für die Anfertigung der IR-Spektren und Analysen sind wir dem ORGANISCH-ANALYTISCHEN LABORATORIUM DER FARBENFABRIKEN BAYER AG sehr zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Semicarbazid-carbimidsäure-(1)-phenylester (III, Ar = C₆H₅, R=R' = H): Zu einer Mischung von 22.3 g (200 mMol) *Semicarbazidhydrochlorid*, 23.8 g (200 mMol) *Phenylcyanat* und 200 ccm Äthanol tropft man bei Raumtemperatur 20.2 g (200 mMol) *Triäthylamin*. Nach Abklingen der leicht exothermen Reaktion und halbstg. Nachrühren zieht man den Alkohol i. Vak. ab, verrührt den Rückstand mit Äther und saugt ab. Aus dem so erhaltenen Gemisch von Festsubstanzen (62 g) gewinnt man nach Verrühren mit kaltem Wasser und Umkristallisieren des zurückbleibenden Anteiles aus Wasser 29 g (75%) *III* (Ar = C₆H₅, R=R' = H) vom Schmp. 162° (Zers.).



Anmerkung: Das gleiche Produkt erhält man bei Umsetzung von *Phenylcyanat* mit *Semicarbazidhydrochlorid* in Wasser bei 80° und Neutralisieren der Reaktionslösung bzw. mit freiem *Semicarbazid* in Wasser bei 0°. — Tab. I gibt eine Übersicht über weitere, analog hergestellte *Semicarbazid-carbimidsäure-(1)-ester (III, R=R' = H)*.

Tab. I. Weitere dargestellte *Semicarbazid-carbimidsäure-(1)-ester*

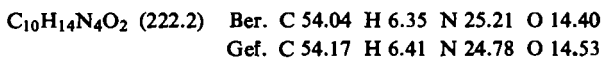
Ar (bzw. Alkyl) Schmp. (Zers.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	NH \parallel O				
		Ar-O-C-NH-NH-C-NH ₂				
		C	H	N	O	Cl
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ 185—187°	C ₉ H ₁₂ N ₄ O ₂ (208.2)	Ber. 51.91	5.81	26.91	15.37	—
		Gef. 51.97	5.92	26.80	15.84	—
2-CH ₃ O-C ₆ H ₄ 160—161°	C ₉ H ₁₂ N ₄ O ₃ (224.2)	Ber. 48.21	5.39	24.99	21.41	—
		Gef. 48.34	5.43	24.81	21.84	—
4-CH ₃ CO-C ₆ H ₄ 172—174°	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₃ (236.2)	Ber. 50.84	5.12	23.72	20.32	—
		Gef. 50.65	5.29	23.09	20.89	—
3-Cl-C ₆ H ₄ 168—169°	C ₈ H ₉ ClN ₄ O ₂ (228.6)	Ber. 42.02	3.97	24.51	14.00	15.50
		Gef. 42.24	4.11	24.41	14.48	15.80
CCl ₃ CH ₂ 169—171°	C ₄ H ₇ Cl ₃ N ₄ O ₂ (249.5)	Ber. 19.34	2.82	22.47	12.83	42.64
		Gef. 19.47	2.93	22.39	13.00	42.25
2-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄ 215—216°	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₄ (252.2)	Ber. 47.62	4.80	22.22	25.37	—
		Gef. 47.25	5.00	22.42	25.71	—
4-Cl-2-C ₂ H ₅ O ₂ C-C ₆ H ₃ 230—233°	C ₁₁ H ₁₃ ClN ₄ O ₄ (300.7)	Ber. 43.93	4.36	18.63	21.28	11.79
		Gef. 43.63	4.03	18.88	21.18	12.30
NH \parallel O C ₆ H ₄ (O-C-NH-NH-C-NH ₂) ₂ (p) 182—183°	C ₁₀ H ₁₄ N ₈ O ₄ (310.3)	Ber. 38.71	4.55	36.11	20.63	—
		Gef. 38.94	4.83	35.80	20.78	—

Hydrazin-N,N'-dicarbonsäure-diamid (VII): 3.0 g *Semicarbazid-carbimidsäure-(1)-phenylester* (II, Ar = C₆H₅, R=R' = H) werden in wasser-haltigem Cyclohexanol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.60 g, Schmp. 242—244° (Lit.⁸⁾: 244—245°).

4-Methyl-semicarbazid-carbimidsäure-(1)-[4-methyl-phenylester] (III, Ar = 4-CH₃-C₆H₄, R = H, R' = CH₃): 3.99 g (30.0 mMol) *4-Methyl-phenylcyanat* und 3.8 g (30 mMol) *4-Me-*

⁸⁾ J. THIELE, Liebigs Ann. Chem. 270, 45 [1892].

thyl-semicarbazid-hydrochlorid werden in 20 ccm Äthanol auf 70° erwärmt. Nach vorübergehender Lösung fällt das Hydrochlorid der *Semicarbazid-carbimidsäure* aus. Ausb. 7.1 g (91%). Die freie Base erhält man durch Auflösen des Hydrochlorids in Wasser und Ausfällen mit Na_2CO_3 -Lösung. Schmp. 149–150° (aus Wasser).



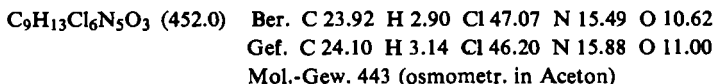
Tab. 2. Weitere dargestellte Semicarbazid-carbimidsäure-(1)-ester III



Ar (bzw. Alkyl)	R	R'	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	O	Cl
C_6H_5	H	C_6H_5	138–139°	$C_{14}H_{14}N_4O_2$ (270.3)	Ber. 62.21 Gef. 62.13	5.22 5.27	20.73 20.64	11.84 12.35	—
$4-CH_3-C_6H_4$	H	C_6H_5	146–147°	$C_{15}H_{16}N_4O_2$ (284.3)	Ber. 63.36 Gef. 63.30	5.67 5.79	19.71 19.67	11.26 11.51	—
$3-Cl-C_6H_4$	H	C_6H_5	129–130°	$C_{14}H_{13}ClN_4O_2$ (304.7)	Ber. 55.19 Gef. 54.95	4.30 4.34	18.39 18.56	10.50 10.73	11.64 11.30
$2.4-(CH_3)_2C_6H_3$	H	$4-CH_3-C_6H_4$	144–145°	$C_{17}H_{20}N_4O_2$ (312.4)	Ber. 65.36 Gef. 65.05	6.45 6.45	17.94 18.03	10.24 10.62	—
$4-CH_3-C_6H_4$	C_6H_5	H	183° (Zers.)	$C_{15}H_{16}N_4O_2$ (284.3)	Ber. 63.36 Gef. 63.21	5.67 5.95	19.71 18.99	11.26 12.10	—
CCl_3CH_2	C_6H_5	H	182–183°	$C_{19}H_{11}Cl_3N_4O_2$ (325.6)	Ber. 36.89 Gef. 37.09	3.41 3.50	17.21 17.45	9.83 10.05	32.67 31.75
$3-Cl-C_6H_4$	H	CH_3	131–134°	$C_9H_{11}ClN_4O_2$ (242.7)	Ber. 44.56 Gef. 44.75	4.57 4.64	23.09 22.86	13.18 13.79	14.62 13.95
C_6H_5	H	$n-C_4H_9$	118–118.5°	$C_{12}H_{18}N_4O_2$ (250.3)	Ber. 57.58 Gef. 57.59	7.25 7.20	22.39 22.00	12.78 13.35	—
$2.4-(CH_3)_2C_6H_3$	H	$n-C_4H_9$	141°*)	$C_{14}H_{23}N_4O_2Cl$ (314.8)	Ber.**) 53.42 Gef. 52.73	7.36 7.33	17.80 17.74	10.17 10.46	11.26 11.70
$2.4-(CH_3)_2C_6H_3$	CH_3	H	175–176°	$C_{11}H_{16}N_4O_2$ (236.3)	Ber. 55.91 Gef. 55.29	6.83 6.61	23.72 23.69	13.54 14.00	—
CCl_3CH_2	CH_3	H	189–191°	$C_5H_9Cl_3N_4O_2$ (263.5)	Ber. 22.79 Gef. 23.07	3.44 3.67	21.26 21.12	12.14 12.42	40.37 40.50
$4-CH_3-C_6H_4$	CH_3	CH_3	181–182°	$C_{11}H_{16}N_4O_2$ (236.3)	Ber. 55.91 Gef. 55.99	6.83 7.11	23.72 23.73	13.54 13.62	—

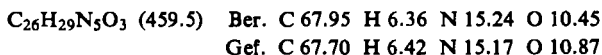
*) Werte für Hydrochlorid.

2.4-Dimethyl-semicarbazid-dicarbimidsäure-(1.1)-bis-[\beta,\beta,\beta-trichlor-äthylester] (IV, CCl_3CH_2 statt Ar, R = R' = CH_3): 5.2 g (30 mMol) β,β,β -Trichlor-äthylcyanat und 1.5 g (15 mMol) *2.4-Dimethyl-semicarbazid* werden in 20 ccm Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen, Verreiben mit Wasser, Absaugen und Trocknen erhält man 5.7 g (85%) des *Semicarbazid-dicarbimidsäure-diester*s vom Schmp. 149–151° (aus Benzol/Ligroin).



4-[p-Tolyl]-semicarbazid-dicarbimidsäure-(1.1)-bis-[2.4-dimethyl-phenylester] (IV, Ar = $2.4-(CH_3)_2C_6H_3$, R = H, R' = $4-CH_3-C_6H_4$)

a) *Einstufig*: In eine Suspension von 4.95 g (30.0 mMol) *4-[p-Tolyl]-semicarbazid* in 30 ccm Äthanol werden bei 20° 8.82 g (60.0 mMol) *2.4-Dimethyl-phenylcyanat* getropft. Unter Temperaturanstieg auf 45° tritt völlige Lösung ein, kurze Zeit später erstarrt der Kolbeninhalt. Nach Absaugen wird der Rückstand mit 20 ccm Äther ausgekocht und heiß filtriert, wobei 8.0 g (58%) des 1.1-disubstituierten *Semicarbazids* vom Schmp. 140–141° zurückbleiben.



Aus dem äther. Filtrat erhält man nach Einengen noch 2.7 g 4-[*p*-Tolyl]-semicarbazid-carbimidsäure-(1)-[2.4-dimethyl-phenylester] (III, Ar = 2.4-(CH₃)₂C₆H₃, R = H, R' = 4-CH₃-C₆H₄) vom Schmp. 143°.

C₁₇H₂₀N₄O₂ (312.4) Ber. C 65.36 H 6.45 N 17.94 O 10.24
Gef. C 65.39 H 6.56 N 17.87 O 10.89

Das IR-Spektrum stimmt überein mit dem nach b), Stufe 1, gewonnenen Produkt.

b) Zweistufig

Stufe 1: 4-[*p*-Tolyl]-semicarbazid-carbimidsäure-(1)-[2.4-dimethyl-phenylester] (III, Ar = 2.4-(CH₃)₂C₆H₃, R = H, R' = 4-CH₃-C₆H₄): In eine Lösung von 4.1 g (25 mMol) 4-[*p*-Tolyl]-semicarbazid in 90 ccm Äthanol tropft man bei 5° 3.65 g (25 mMol) 2.4-Dimethyl-phenylcyanat. Nach 1 stdg. Rühren saugt man 4.7 g Produkt (Schmp. 144–145°) ab. Aus dem Rückstand des Filtrats (3 g) erhält man nach Verrühren mit Äther weitere 1.8 g. Gesamtausb. 6.5 g (83%).

C₁₇H₂₀N₄O₂ (312.4) Ber. C 65.36 H 6.45 N 17.94 O 10.24
Gef. C 65.05 H 6.45 N 18.03 O 10.62

Stufe 2: 0.90 g des vorstehenden Produktes werden mit 0.425 g 2.4-Dimethyl-phenylcyanat in 10 ccm Äthanol kurz auf 75° erhitzt. Nach völliger Lösung erstarrt der Kolbeninhalt und der Semicarbazid-dicarbimidsäure-diester wird abgesaugt. Ausb. 0.90 g (68%), Schmp. 141°.

C₂₆H₂₉N₅O₃ (459.5) Ber. C 67.95 H 6.36 N 15.24 O 10.45
Gef. C 68.18 H 6.32 N 14.84 O 10.81

Die IR-Spektren der nach a) und b) gewonnenen Produkte stimmen überein.

Tab. 3. Weitere dargestellte Semicarbazid-dicarbimidsäure-(1.1)-diester IV



Ar (bzw. Alkyl)	R	R'	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	O	Cl
3-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	H	161–162°	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₂ N ₅ O ₃ (396.3)	Ber. 48.49 Gef. 48.59	3.82 3.79	17.67 17.28	12.11 12.63	17.89 17.85
4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	H	167–168°	C ₁₈ H ₂₁ N ₅ O ₃ (355.4)	Ber. 60.83 Gef. 60.40	5.96 5.86	19.71 19.73	13.51 13.77	—
2.4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	CH ₃	H	163–164°	C ₂₀ H ₂₅ N ₅ O ₃ (383.4)	Ber. 62.64 Gef. 62.53	6.57 6.76	18.27 18.30	12.52 12.98	—
2.4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	163°	C ₂₅ H ₂₇ N ₅ O ₃ (445.5)	Ber. 67.40 Gef. 67.57	6.11 6.25	15.72 15.67	10.78 10.89	—
3-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	177°	C ₂₁ H ₁₇ Cl ₂ N ₅ O ₃ (458.3)	Ber. 55.04 Gef. 54.92	3.74 3.76	15.28 14.97	10.47 10.72	15.47 14.75
C ₆ H ₅	H	H	115°	C ₁₅ H ₁₅ N ₅ O ₃ (313.3)	Ber. 57.50 Gef. 58.01	4.83 5.33	22.34 21.92	15.32 15.55	—
2.4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	H	H	134–135°	C ₁₉ H ₂₃ N ₅ O ₃ (369.4)	Ber. 61.77 Gef. 61.70	6.28 6.33	18.96 18.66	12.99 13.15	—
CCl ₃ CH ₂	H	H	131–134°	C ₇ H ₆ Cl ₃ N ₅ O ₃ (423.9)	Ber. 19.83 Gef. 19.86	2.14 2.49	16.52 16.75	11.32 11.57	50.19 49.55
2.4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	H	CH ₃	154–155°	C ₂₀ H ₂₅ N ₅ O ₃ (383.4)	Ber. 62.64 Gef. 62.25	6.57 6.50	18.27 18.63	12.52 12.79	—
2.4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	H	n-C ₄ H ₉	138–139°	C ₂₃ H ₃₁ N ₅ O ₃ (425.5)	Ber. 64.92 Gef. 65.19	7.34 7.54	16.46 16.44	11.28 11.50	—
2.4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	H	C ₆ H ₅	141–142°	C ₂₅ H ₂₇ N ₅ O ₃ (445.5)	Ber. 67.40 Gef. 67.40	6.11 6.22	15.72 16.00	10.78 10.92	—

3-Amino-1-methyl-4-phenyl-1.2.4-triazolon-(5) (V, R = CH₃, R' = C₆H₅): 1.0 g (~6 mMol) 2-Methyl-4-phenyl-semicarbazid und 1.05 g (~6 mMol) β,β-Trichlor-äthylcyanat werden 1 Stde. in 8.5 ccm Äthanol unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen sind 0.35 g des Triazolons

ausgefallen. Weitere 0.25 g kann man mit Äther aus dem Filtrat fällen. Gesamtausbe. 0.60 g (53%), Schmp. 164–167°.

$C_9H_{10}N_4O$ (190.2) Ber. C 56.83 H 5.30 N 29.46 O 8.41
Gef. C 56.82 H 5.52 N 29.11 O 8.96

Anmerkung: Es wurden ferner erhalten

3-Amino-1.4-diphenyl-1.2.4-triazolon-(5) vom Schmp. 219° (Lit.⁹⁾: 216°) beim Umsetzen von 2.4-Diphenyl-semicarbazid mit β,β -Trichlor-äthylcyanat;

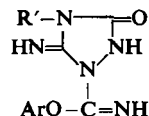
3-Amino-4-phenyl-1.2.4-triazolon-(5) vom Schmp. 231° (Lit.¹⁰⁾: 231–232°) als Nebenprodukt bei der Umsetzung von 4-Phenyl-semicarbazid mit Phenylcyanat;

3-Amino-1-phenyl-1.2.4-triazolon-(5) vom Schmp. 271° (Lit.¹¹⁾: 272°) als Nebenprodukt bei der Umsetzung von 2-Phenyl-semicarbazid mit 4-Methyl-phenylcyanat.

3-Oxo-5-imino-4-[4-methyl-phenyl]-1-[3-chlor-phenoxy-carbimidoyl]-1.2.4-triazolidin (VI, Ar = 3-Cl-C₆H₄, R = H, R' = 4-CH₃-C₆H₄): 4.95 g (30.0 mMol) 4-[4-Methyl-phenyl]-semicarbazid und 9.18 g (60.0 mMol) 3-Chlor-phenylcyanat werden in 30 ccm Äthanol zusammengegeben. Die Mischung erwärmt sich auf 40–50°, das Triazolidin-Derivat fällt aus. Ausb. 8.3 g (80%), Schmp. nach Extraktion mit heißem Äther 162–163°.

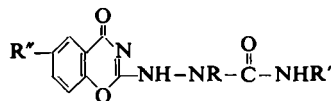
$C_{16}H_{14}ClN_5O_2$ (343.8) Ber. C 55.89 H 4.10 Cl 10.31 N 20.38 O 9.31
Gef. C 55.23 H 4.08 Cl 10.20 N 20.40 O 9.39

Tab. 4. Weitere dargestellte Triazolidin-Derivate VI



Ar	R'	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	O	Cl
2.4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	208°	C ₁₈ H ₁₉ N ₅ O ₂ (337.4)	Ber. 64.08 Gef. 64.53	5.68 5.82	20.76 20.72	9.49 9.70	—
3-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	180–181.5°	C ₁₃ H ₁₂ ClN ₅ O ₂ (329.8)	Ber. 54.63 Gef. 54.60	3.67 3.93	21.24 21.00	9.70 9.90	10.75 10.60
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	178°	C ₁₅ H ₁₃ N ₅ O ₂ (295.3)	Ber. 61.01 Gef. 61.21	4.44 4.53	23.72 23.37	10.84 11.46	—

Tab. 5. Weitere dargestellte Benzoxazinone XII



R	R'	R''	Schmp. *)	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	O
H	C ₆ H ₅	Cl	231–232°	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₄ O ₃ (330.7)	Ber. 54.48 Gef. 53.96	3.35 3.79	16.94 17.28	14.51 14.63
CH ₃	CH ₃	H	211–213°	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ (248.2)	Ber. 53.22 Gef. 53.13	4.87 4.96	22.57 22.42	19.34 19.82
CH ₃	C ₆ H ₅	H	168–170°	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₃ (310.3)	Ber. 61.93 Gef. 61.78	4.55 4.87	18.06 17.60	15.47 16.05
H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	216–217° (Zers.)	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₃ (310.3)	Ber. 61.93 Gef. 61.98	4.55 4.86	18.06 18.21	15.47 15.11
H	H	H	227°	C ₉ H ₈ N ₄ O ₃ (220.2)	Ber. 49.09 Gef. 49.00	3.66 3.83	25.45 24.99	21.80 21.96

*) Die Substanzen sind nur durch Auskochen gereinigt, nicht umkristallisiert.

⁹⁾ H. GEHLEN und G. BLANKENSTEIN, Liebigs Ann. Chem. 627, 162 [1959].

¹⁰⁾ F. ARNDT, E. MILDE und F. TSCHENSCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 349 [1922].

¹¹⁾ G. PELLIZZARI und C. RONCAGLIOLO, Gazz. chim. ital. 31, I 493 [1901].

2-[4-Phenyl-semicarbazido]-8-methyl-4H-1.3-benzoxazinon-(4) (XII, $R = H$, $R' = C_6H_5$ und zusätzlich CH_3 in 8-Stellung): Zu einer Lösung von 4.8 g (25 mMol) 2-Cyano-3-methylbenzoesäure-methylester in 30 ccm Methanol gibt man 3.7 g (25 mMol) 4-Phenyl-semicarbazid. Die Temperatur steigt auf 40°, das Benzoxazinon-Derivat fällt aus und wird nach eintägigem Stehenlassen isoliert. Ausb. 5.1 g (66%), Schmp. 204°.

$C_{16}H_{14}N_4O_3$ (310.3) Ber. C 61.93 H 4.55 N 18.06 O 15.47
Gef. C 61.73 H 4.62 N 17.93 O 15.85
Mol.-Gew. 310, 318 (osmometr. in Dioxan)

Kohlensäure-phenylester-imid-cyanamid (XIII, $Ar = C_6H_5$)

a) Aus Cyanamid: In eine Lösung von 4.5 g (100 mMol) Cyanamid in 100 ccm Äther gibt man 11.9 g (100 mMol) Phenylcyanat und 5 Tropfen Triäthylamin. Am andern Morgen sind 8.4 g Kohlensäureester-imid-cyanamid vom Schmp. 158° ausgefallen. Nach Einengen des Filtrates erhält man weitere 5.5 g des gleichen Produktes mit gleichem Schmp. Gesamtausb. 13.9 g (86%). $C_8H_7N_3O$ (161.2) Ber. C 59.62 H 4.38 N 26.07 O 9.93
Gef. C 59.60 H 4.49 N 26.16 O 10.22

Das IR-Spektrum zeigt eine starke Bande bei 2200/cm.

b) Aus Thioharnstoff: Zu einer Lösung von 8.3 g (0.11 Mol) Thioharnstoff in 50 ccm Aceton gibt man 26 g (0.22 Mol) Phenylcyanat. Die Temperatur steigt auf etwa 30°, Thiocarbamid-säure-phenylester (XVII, $Ar = C_6H_5$) fällt aus und wird abgesaugt (14.5 g, 86%), Schmp. 134°; identisch mit einer aus Phenylcyanat und H_2S gewonnenen Probe¹²⁾.

Das beim Absaugen weitgehend eingengte Filtrat wird durch wenig Äthanol verdünnt. Nach Zugabe einiger Tropfen Triäthylamin tritt unter Wärmetönung die Reaktion zu XIII ($Ar = C_6H_5$) ein, das ausfällt und abgesaugt wird. Ausb. 9.7 g (55%), Schmp. 158°.

Tab. 6. Weitere dargestellte Kohlensäureester-imid-cyanamide XIII

Ar (bzw. Alkyl)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	NH Ar-O-C-NH-CN				
			C	H	N	O	Cl
3-Cl-C ₆ H ₄	184–185°	C ₈ H ₆ ClN ₃ O (195.6)	Ber. 49.12 Gef. 49.20	3.09 3.19	21.48 21.18	8.18 8.37	18.13 18.00
2.4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	142°	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O (189.2)	Ber. 63.47 Gef. 62.81	5.86 5.97	22.21 21.80	8.46 —	— —
4-CH ₃ -C ₆ H ₄	150–151°	C ₉ H ₉ N ₃ O (175.2)	Ber. 61.70 Gef. 61.76	5.18 5.52	23.99 23.61	9.13 9.48	— —
4-CH ₃ CO-C ₆ H ₄ ¹³⁾	200–201°	C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₂ (203.2)	Ber. 59.10 Gef. 59.46	4.46 4.62	20.68 20.43	15.75 16.19	— —
α-Naphthyl ¹⁴⁾	184–185°	C ₁₂ H ₉ N ₃ O (211.2)	Ber. 68.23 Gef. 67.51	4.30 4.31	19.90 19.35	7.58 8.08	— —
CCl ₃ CH ₂	193–194°	C ₄ H ₄ Cl ₃ N ₃ O (216.5)	Ber. 22.15 Gef. 22.14	1.86 2.00	19.87 19.27	7.39 7.42	49.13 48.80

Kohlensäure-[4-methyl-phenylester]-imid-[(4-chlor-phenyl)-cyanamid] (XVI, $Ar = 4-CH_3-C_6H_4$, $R = 4-Cl-C_6H_4$): 9.3 g (70 mMol) 4-Methyl-phenylcyanat und 10.7 g (70 mMol)

¹²⁾ E. GRIGAT und R. PÜTTER, Chem. Ber. 97, 3022 [1964].

¹³⁾ Der Schmp. der Ausgangssubstanz 4-Acetyl-phenylcyanat konnte von 59 (vgl. I. c. 2)) auf 65° (aus Ligroin) verbessert werden.

¹⁴⁾ Für das Ausgangsprodukt α-Naphthylcyanat kann ein Schmp. von 36° (aus Ligroin) angegeben werden (vgl. I. c. 2)).

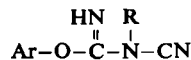
4-Chlor-phenylcyanamid werden in 50 ccm Aceton 40 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Acetons bleibt das *Kohlensäure-Derivat* in praktisch quantitat. Ausb. (19.9 g) zurück. Schmp. 108–109° (aus Äthanol).

$C_{15}H_{12}ClN_3O$ (285.7) Ber. C 63.06 H 4.23 Cl 12.41 N 14.71 O 5.60

Gef. C 63.19 H 4.58 Cl 12.20 N 14.52 O 6.07

IR-Spektrum: Starke, schmale Bande bei 2225/cm.

Tab. 7. Weitere dargestellte Kohlensäureester-imid-[aryl(bzw. alkyl)-cyanamide] XVI



Ar (bzw. Alkyl)	R	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	O	Cl
C_6H_5	C_6H_5	81–82°	$C_{14}H_{11}N_3O$ (237.3)	Ber. 70.87 Gef. 70.86	4.67 4.97	17.71 17.25	6.74 7.11	—
3-Cl- C_6H_4	4- $CH_3-C_6H_4$	120–121°	$C_{15}H_{12}ClN_3O$ (285.7)	Ber. 63.06 Gef. 62.94	4.23 4.37	14.71 14.69	5.60 6.12	12.41 12.20
CCl_3CH_2	4- $CH_3-C_6H_4$	99°	$C_{11}H_{10}Cl_3N_3O$ (306.6)	Ber. 43.09 Gef. 43.09	3.29 3.68	13.71 13.70	5.22 5.55	34.70 34.00
4- $NO_2-C_6H_4$ ¹⁵⁾	4- $CH_3-C_6H_4$	138–139°	$C_{15}H_{12}N_4O_3$ (296.3)	Ber. 60.80 Gef. 61.00	4.08 4.24	18.91 19.05	16.20 16.72	—
4- $NO_2-C_6H_4$	4-Cl- C_6H_4	121–122°	$C_{14}H_9ClN_4O_3$ (316.7)	Ber. 53.09 Gef. 53.50	2.86 2.92	17.69 17.64	15.16 15.26	11.19 11.15
4- $CH_3CO-C_6H_4$	4- $CH_3-C_6H_4$	124–125°	$C_{17}H_{15}N_3O_2$ (293.3)	Ber. 69.61 Gef. 69.01	5.15 5.13	14.33 14.17	10.91 11.61	—
Chinolyl-(5)	4- $CH_3-C_6H_4$	117–118°	$C_{18}H_{14}N_4O$ (302.3)	Ber. 71.51 Gef. 71.42	4.67 5.01	18.53 18.43	5.29 5.60	—
Chinolyl-(5)	4-Cl- C_6H_4	124–125°	$C_{17}H_{11}ClN_4O$ (322.8)	Ber. 63.25 Gef. 62.52	3.43 3.66	17.36 17.22	— 10.70	10.98
α -Naphthyl	4-Cl- C_6H_4	142°	$C_{18}H_{12}ClN_3O$ (321.8)	Ber. 67.18 Gef. 66.50	3.76 3.93	13.06 12.99	4.97 5.26	11.02 10.80
α -Naphthyl	3,4-Cl ₂ - C_6H_3	117°	$C_{18}H_{11}Cl_2N_3O$ (356.2)	Ber. 60.70 Gef. 60.67	3.11 3.21	11.80 11.95	4.49 4.64	19.91 19.90
4- $CH_3CO-C_6H_4$	3,4-Cl ₂ - C_6H_3	129–129.5°	$C_{16}H_{11}Cl_2N_3O_2$ (348.2)	Ber. 55.19 Gef. 54.97	3.18 3.29	12.07 11.95	9.19 10.08	20.37 20.15
2- $CH_3O-C_6H_4$	3,4-Cl ₂ - C_6H_3	122°	$C_{15}H_{11}Cl_2N_3O_2$ (336.2)	Ber. 53.57 Gef. 53.36	3.30 3.42	12.50 12.69	9.52 9.71	21.09 21.00
2- $CH_3-C_6H_4$	3,4-Cl ₂ - C_6H_3	87°	$C_{15}H_{11}Cl_2N_3O$ (320.2)	Ber. 56.27 Gef. 56.21	3.46 3.48	13.12 13.10	4.97 5.43	22.15 22.15
3- CH_3O_2C -naphthyl-(2)	4-Cl- C_6H_4	136–137°	$C_{20}H_{14}ClN_3O_3$ (379.8)	Ber. 63.25 Gef. 63.50	3.72 3.61	11.06 11.00	12.64 13.00	9.33 9.00
2- $CH_3-6-CH_3O_2C-C_6H_3$	3,4-Cl ₂ - C_6H_3	134°	$C_{17}H_{13}Cl_2N_3O_3$ (378.2)	Ber. 53.99 Gef. 53.53	3.46 3.52	11.11 11.20	12.70 12.86	18.75 18.70
4-Cl-6- $C_2H_5O_2C-C_6H_3$	3,4-Cl ₂ - C_6H_3	132–132.5°	$C_{17}H_{12}Cl_3N_3O_3$ (412.7)	Ber. 49.48 Gef. 49.61	2.93 3.07	10.18 10.04	11.63 11.90	25.77 25.40
$C_6H_4(O-C-N-CN)_2(p)$	R ¹ 4-Cl- C_6H_4	189–190°	$C_{22}H_{14}Cl_2N_6O_2$ (465.3)	Ber. 56.79 Gef. 56.86	3.03 3.34	18.07 17.50	6.88 7.20	15.24 15.05

Kohlensäure-[4-methyl-phenylester]-imid-methylcyanamid (XVI, Ar = 4- $CH_3-C_6H_4$, R = CH_3): 9.0 g (0.10 Mol) *N-Methyl-thioharnstoff* und 26.6 g (0.20 Mol) *4-Methyl-phenylcyanat* werden in 60 ccm Aceton 20 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Acetons verbleibt ein ölig-kristalliner Rückstand von 35 g. Die Kristalle werden durch Abnutschen vom Öl getrennt und mit Benzol gewaschen, wobei gleichzeitig das Filtrat verdünnt wird. Die Kristalle erweisen sich als *Thiocarbaminsäure-O-[4-methyl-phenylester]* (XVII, Ar = 4- $CH_3-C_6H_4$) vom Schmp. 152° (keine Schmp.-Depression und übereinstimmendes IR-Spektrum mit einer aus 4-Methyl-phenylcyanat und H_2S ¹²⁾ hergestellten Vergleichsprobe). Ausb. 12.5 g (75%).

¹⁵⁾ Der Schmp. der Ausgangssubstanz 4-Nitro-phenylcyanat konnte von 66 (vgl. i. c.²⁾) auf 75° (aus Ligroin) verbessert werden.

Zum benzol. Filtrat werden 2 ccm *Triäthylamin* gegeben. Die Temperatur steigt auf 40° an. Nach beendeter Reaktion wird mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt, die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet und bei 0.05 Torr destilliert.

XVI (*Ar* = 4-CH₃-C₆H₄, *R* = CH₃) geht zwischen 102° und 110°/0.05 Torr als Hauptfraktion über und kristallisiert in der Vorlage. Schmp. 55° (aus Äther), Ausb. 11.5 g (62%).

C₁₀H₁₁N₃O (189.2) Ber. C 63.47 H 5.86 N 22.21 O 8.46

Gef. C 63.95 H 5.95 N 21.74 O 8.62

Mol.-Gew. 187, 189 (osmometr. in Aceton)

2-Amino-4.6-bis-phenoxy-s-triazin (*XV*, *Ar* = C₆H₅): Zu einer Mischung von 4.2 g (25 mMol) *Kohlensäure-phenylester-imid-cyanamid* (*XIII*, *Ar* = C₆H₅) und 3.0 g (25 mMol) *Phenylcyanat* in 10 ccm Aceton tropft man eine Lösung von 1 g NaOH in 10 ccm Wasser. Starke Wärmetönung. Nach Erkalten und Neutralisieren mit HCl wird das ausgefallene *Triazin* durch Absaugen von mitausgefallenem Öl und dem Lösungsmittel getrennt. Ausb. 3.0 g (43%), Schmp. 182–184° (aus Äthanol). Das Produkt ist identisch (Misch-Schmp., IR-Spektrum) mit einer aus Phenylcyanat und NH₃ hergestellten Vergleichsprobe (vergl. I. c.⁶).

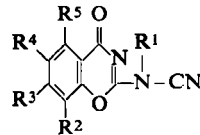
2-Cyananilino-4 H-1.3-benzoxazinon-(4) (*XVIII*, *R*¹ = C₆H₅): 8.26 g (70 mMol) *Phenylcyanamid* und 12.39 g (70 mMol) *2-Cyanato-benzoesäure-methylester* in 50 ccm Aceton werden 2 Tage stehengelassen. Aus dem kristallinen Niederschlag werden nach Absaugen und Auswaschen mit Äther 12 g (65%) *XVIII* (*R*¹ = C₆H₅) erhalten. Schmp. 205–206° (aus Toluol).

C₁₅H₉N₃O₂ (263.3) Ber. C 68.43 H 3.45 N 15.96 O 12.16

Gef. C 68.77 H 3.81 N 15.91 O 12.04

Mol.-Gew. 266 (osmometr. in Aceton)

Tab. 8. Weitere 4*H*-1.3-Benzoxazinon-(4)-Derivate *XVIII*



<i>R</i> ¹	<i>R</i> ² bis <i>R</i> ⁵	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	O	Cl
H	<i>R</i> ² bis <i>R</i> ⁵ = H	244–245°	C ₉ H ₅ N ₃ O ₂ (187.2)	Ber. 57.76 Gef. 57.60	2.69 2.81	22.45 22.47	17.10 17.37	–
H	<i>R</i> ² = CH ₃ <i>R</i> ³ bis <i>R</i> ⁵ = H	242°	C ₁₀ H ₇ N ₃ O ₂ (201.2)	Ber. 59.70 Gef. 59.32	3.51 3.85	20.89 20.75	15.91 16.07	–
H	<i>R</i> ² = <i>R</i> ³ = <i>R</i> ⁵ = H <i>R</i> ⁴ = Cl	243° (Zers.)	C ₉ H ₄ ClN ₃ O ₂ (221.6)	Ber. 48.78 Gef. 48.74	1.82 2.09	18.96 18.59	14.44 14.64	16.00 15.75
H	<i>R</i> ² + <i>R</i> ³ = <i>R</i> ⁴ = <i>R</i> ⁵ = H	256° (Zers.)	C ₁₃ H ₇ N ₃ O ₂ (237.2)	Ber. 65.82 Gef. 66.44	2.97 3.39	17.22 17.38	13.49 13.55	–
H	<i>R</i> ² = <i>R</i> ⁵ = H <i>R</i> ³ <i>R</i> ⁴ }	> 300°	C ₁₅ H ₈ N ₄ O ₂ (276.3)	Ber. 65.21 Gef. 64.60	2.92 3.37	20.28 19.88	11.58 12.01	–
4-CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>R</i> ² bis <i>R</i> ⁵ = H	216–217°	C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ₂ (277.3)	Ber. 69.30 Gef. 69.37	4.00 4.17	15.16 15.09	11.54 11.61	–
α-Naphthyl	<i>R</i> ² bis <i>R</i> ⁵ = H	212°	C ₁₉ H ₁₁ N ₃ O ₂ (313.3)	Ber. 72.83 Gef. 72.46	3.54 3.85	13.41 13.40	10.21 10.82	–