

Ernst Grigat und Rolf Pütter

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

## Umsetzung von Cyansäureestern mit Sulfonsäuren und Sulfonsäurederivaten bzw. mit Pseudohalogenwasserstoffen

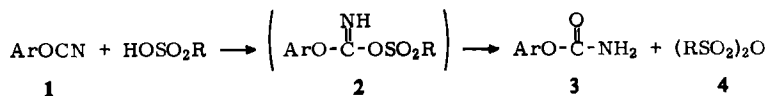
Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Zwischenproduktenabteilung der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

(Eingegangen am 23. August 1965)

Sulfonsäuren werden von Cyansäureestern (**1**) in die Anhydride übergeführt. Sulfonsäureamide addieren sich an **1** zu Kohlensäureester-imid-sulfonamiden (**6**), die mit Amininen in Guanidine (**7**) übergeführt werden können. Sulfonsäure-hydrazide reagieren mit **1** im Molverhältnis 1 : 1 zu Kohlensäureester-imid-hydrazid-Derivaten (**10**, **11**), im Molverhältnis 1 : 2 zu Bis-kohlensäureester-imid-Derivaten (**13**) bzw. Amino-triazolen (**15**, **16**). — Cyansäure setzt sich mit 2 Moll. **1** zu Bis-aryl-cyanuraten (**24**) um, während 2 Moll. Rhodanwasserstoffsäure und 1 Mol. **1** 2-Aroxy-4.6-dimercapto-*s*-triazine (**26**) bilden.

### A. Umsetzung von Arylcyan säureestern<sup>2)</sup> mit Sulfonsäuren und Sulfonsäurederivaten

Die Einwirkung von Arylcyan säureestern (**1**)<sup>3)</sup> auf Sulfonsäuren liefert analog der entsprechenden Umsetzung mit Carbonsäuren<sup>4,5)</sup> Anhydride (**4**). Die Cyansäureester gehen dabei in Carbamid säureester (**3**) über. Die vermutete Zwischenstufe **2** wurde in keinem Falle gefaßt \*).



Auch Arylcyan säureester mit *ortho*-ständiger Carbonsäureester-Funktion (**18**), die bei Reaktionen mit nucleophilen Agenzien meist zu 4*H*-1.3-Benzoxazinon-(4)-Deri-

\* Die mit \* gekennzeichneten Ergebnisse wurden auch von Dr. D. Martin, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, erhalten (persönliche Mittel.: Manuskript-austausch). *Anm. b. d. Korr.:* Chem. Ber. **98**, 3286 (1965) und **98**, 3662 (1965).

1) XI. Mittel.: E. Grigat, R. Pütter und E. Mühlbauer, Chem. Ber. **98**, 3777 (1965).

2) E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **97**, 3012 (1964); D. Martin, ebenda **97**, 2689 (1964).

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

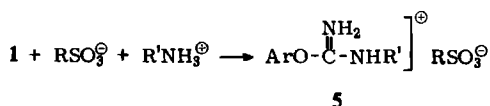
4) E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **98**, 1359 (1965).

5) D. Martin, H.-J. Herrmann, S. Rackow und K. Nadolski, Angew. Chem. **77**, 96 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 73 (1965).

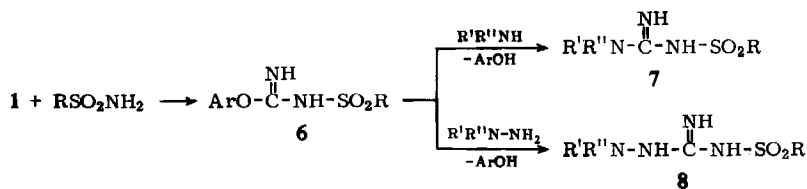
vaten cyclisieren<sup>6-10</sup>), wirken bei Umsetzungen mit Sulfonsäuren nur als Dehydratisierungsmittel.

Sulfonsäureanhydride und Sulfonsäurechloride setzen sich in siedendem Benzol nicht mit **1** um.

Beim Zusatz von **1** zu sulfonsauren Salzen primärer oder sekundärer Amine erhält man, wie bei der entsprechenden Umsetzung mit Carbonsäuren<sup>4</sup>), Isoharnstoffe<sup>11,5,12</sup>), hier in Form ihrer sulfonsauren Salze (**5**). Es entstehen nicht etwa die Sulfonamide\*.



Bei den Carbonsäureamiden beobachtete *Martin*<sup>13</sup>) eine Dehydratisierung zu Nitrilen bei höheren Temperaturen. Sulfonsäureamide dagegen addieren **1** in Gegenwart von Base schon bei Raumtemperatur glatt zu Kohlensäureester-imid-sulfonamiden (**6**). Gleichartig reagieren *N*-substituierte Sulfonamide wie Benzolsulfanilid. Die Aroxygruppe der Verbindungen **6**, die sich auch bei Temperaturen über 200° nicht verändern, läßt sich durch primäre und sekundäre Amine wie durch Hydrazine verdrängen.



Die Bedingungen für diesen Austausch, bei dem die Guanidinderivate **7** bzw. die Aminoguanidinderivate **8** in guten Ausbeuten entstehen, sind sehr unterschiedlich. Während primäre aliphatische Amine beispielsweise mit **6**, Ar = 4-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, schon bei Raumtemperatur unter Wärmetönung reagieren, findet die Umsetzung der gleichen Verbindung mit aromatischen Aminen erst bei Temperaturen oberhalb 200° statt. Erstaunlich stark ist der Einfluß der Substituenten in R auf den Verlauf der Reaktion. So setzt bei gleichbleibendem Amin (Morpholin) und gleichbleibendem Ar (4-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) die Umsetzung von **6** nach **7** mit R = 3-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> bei Raumtemperatur unter Selbsterwärmung auf 50° ein, mit R = 2-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> muß man kurz auf über 100°, mit R = 4-CH<sub>3</sub>CONH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> sogar auf über 200°

<sup>6</sup>) E. Grigat, R. Pütter, K. Schneider und K. F. Wedemeyer, Chem. Ber. **97**, 3036 (1964).

<sup>7</sup>) E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **97**, 3560 (1964).

<sup>8</sup>) E. Grigat, R. Pütter und C. König, Chem. Ber. **98**, 144 (1965).

<sup>9</sup>) E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **98**, 1168 (1965).

<sup>10</sup>) E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **98**, 2619 (1965).

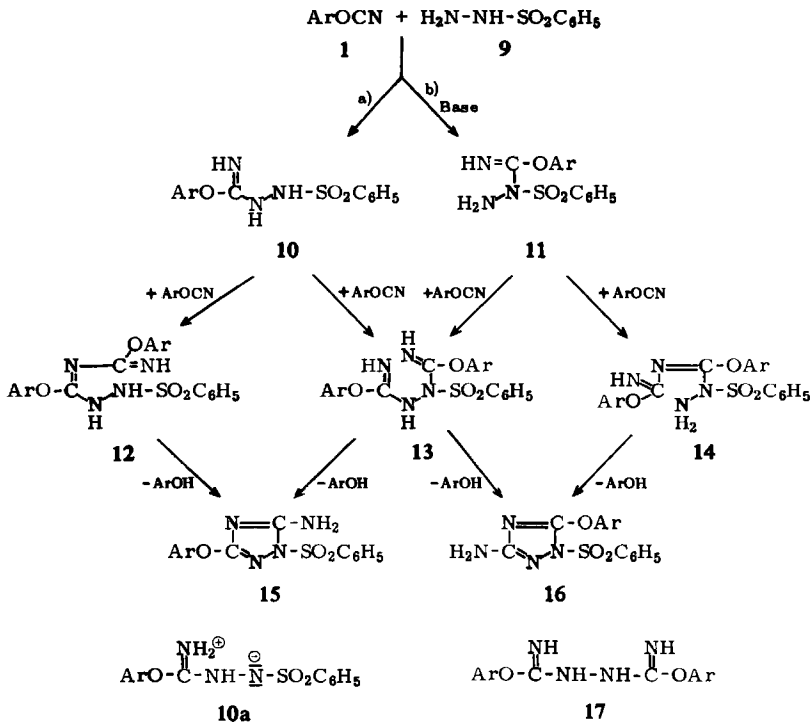
<sup>11</sup>) E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **97**, 3027 (1964).

<sup>12</sup>) E. Grigat und R. Pütter, Angew. Chem. **77**, 452 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 430 (1965).

<sup>13</sup>) D. Martin, Persönliche Mittel., Chem. Ber. **98**, 3286 (1965).

erhitzen. Offensichtlich wirkt sich der Unterschied im  $pK$ -Wert der Sulfonamide<sup>14)</sup> auf die Elektrophilie des benachbarten C-Atoms noch stark aus.

Die Addition von **1** an Sulfonsäurehydrazide erfolgt in neutraler Lösung am  $\beta$ -N-Atom zu **10**, in alkalischer am  $\alpha$ -N-Atom zu **11**. Beide Reaktionsprodukte vermögen ein zweites Mol. **1** zu addieren; diese 2 : 1-Additionsprodukte (wahrscheinlich **13**) cyclisieren schließlich unter Abspaltung von  $\text{ArOH}$  zu Aminotriazol-Derivaten (**15** und **16**). Während die Addition des 2. Mol. **1** bei dem Produkt **10** schon in der Kälte ohne Zusatz von Alkali erfolgt (evtl. über **10a**), wobei **13** isoliert werden kann, findet die Zweitaddition bei dem Produkt **11** erst in siedendem Benzol statt. Als Folgereaktion tritt hier sofort Cyclisierung ein.



Die Zuordnung der Strukturen **10** und **11** für die 1 : 1-Additionsprodukte, die in der angegebenen Weise erfolgte, weil bei dem freien Sulfonsäurehydrazid **9** das  $\beta$ -Stickstoffatom als nucleophilster Teil des Moleküls reagieren sollte, während Base das acidere Proton am  $\alpha$ -Stickstoffatom abspaltet und dann **9** als Anion mit dem  $\alpha$ -N-Atom reagiert, wird durch die IR-Spektren bestätigt. In **10** ist die Bande der beiden sekundären NH-Bindungen ( $2.92 \mu$ ) gegenüber der Imino-NH-Bindung ( $3.0 \mu$ ) erwar-

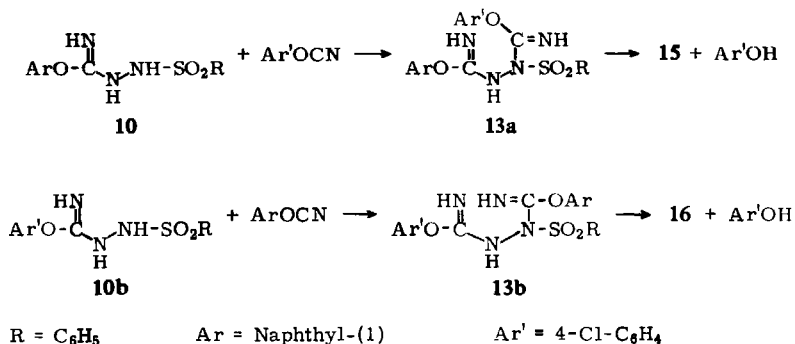
<sup>14)</sup> Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik, Band II, 7. Teil, 6. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, Seite 917 (1960).

tungsgemäß kürzerwellig verschoben. In **11** dagegen erscheinen 2 Banden mit der für eine primäre Aminogruppe charakteristischen Wellenlängendifferenz von  $0.1 \mu$  bei  $3.08 \mu$  bzw.  $3.18 \mu$ . Das entspricht der Erwartung, daß diese Banden gegenüber der Imino-NH-Bande ins Langwellige verschoben sein sollten<sup>15)</sup>.

Die Zuordnung der Struktur **13** für das 2:1-Additionsprodukt konnte aus der Kombination verschiedener Beobachtungen wahrscheinlich gemacht werden:

1) Bei einer Umsetzung von **1** mit **9** nach Weg a) im Verhältnis 2:1 unter Ringschlußbedingungen (vgl. Versuchsteil: „Aminotriazole“, Beispiel 5, S. 970) ließen sich beide Aminotriazole **15** und **16** isolieren. Der Verlauf der Reaktionen in 2 verschiedenen Richtungen ist nur über die Zwischenstufe **13** erklärlich. Da man unter milden Bedingungen mit zufriedenstellenden Ausbeuten einheitliche 2:1-Additionsprodukte erhält, ist das gleichzeitige Durchlaufen von **12** und **13** beim Ringschluß unwahrscheinlich.

2) Es wurde **9** nach Weg a) stufenweise mit 2 verschiedenen Cyansäureestern zu Aminotriazolen umgesetzt. Bei einem Verlauf über **12** müßte dabei jeweils der Rest des zuletzt eingesetzten Cyansäureesters als Phenol abgespalten werden. Bei geeigneten Partnern ( $\text{Ar} = \text{Naphthyl-(1)}$ ,  $\text{Ar}' = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ) wurde jedoch unabhängig von der Reihenfolge der Umsetzung immer 4-Chlorphenol abgespalten. Je nach der Reihenfolge des Aufbaus ließen sich die Triazole **15** oder **16** ( $\text{Ar} = \text{Naphthyl-(1)}$ ) isolieren:



Dieser Befund beweist ein Durchlaufen von **13**. Einen ausschließlichen Ablauf über diese Zwischenstufe kann man jedoch nicht daraus ableiten, da die Ausbeuten dazu nicht hoch genug sind.

Bei einer gleichartigen Umsetzung von **10b** ( $\text{Ar}' = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ) mit 2,4-Dimethylphenylcyanat entstand neben **16** ( $\text{Ar} = 2,4\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) noch **15** (mit  $\text{Ar} = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ). Auch dieser Ringschluß in 2 Richtungen ist nur über **13b** zu erklären.

Bei den genannten Cyclisierungen über **13a** oder **13b** ergibt sich für die gebildeten Triazole jeweils eine eindeutige Struktur. So muß beispielsweise aus **13a** bei Abspaltung von  $\text{Ar}'\text{OH}$  ein 5-Amino-3-aroxy-1-arylsulfonyl-1,2,4-triazol (**15**), bei Abspaltung von  $\text{ArOH}$  ein 3-Amino-

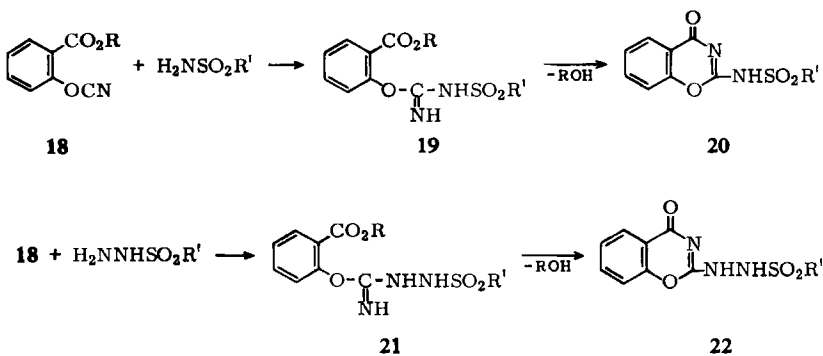
<sup>15)</sup> Für diese Deutung sind wir den Herren Dr. R. Fauß und Dr. E. Monter, Farbenfabriken Bayer AG, Organ. Analyt. Laboratorium, zu Dank verpflichtet.

5-aroxy-1-arylsulfonyl-1.2.4-triazol (**16**) entstehen. Die IR-Spektren der beiden Substanzklassen unterscheiden sich in dem Abstand zweier zwischen 6 und 6.5  $\mu$  auftretender Banden charakteristisch (vgl. Versuchsteil). Mit Hilfe dieser Spektren konnte nun durch Vergleich auch den Aminotriazolen eine Struktur zugeordnet werden, bei denen sich aus der Herstellung eine eindeutige Zuweisung der Strukturen **15** oder **16** nicht ergab.

3) Bei der Umsetzung von **11** mit **1** bildet sich das gleiche Triazol (**16**), das sich auch über **10** bildet. Bei einer Reaktion an der jeweiligen Iminogruppe müßten über **12** und **14** verschiedene Produkte entstehen. Das Auftreten von **17** als Nebenprodukt bei der Umsetzung über **11** deutet auf einen Verlauf über **13**.

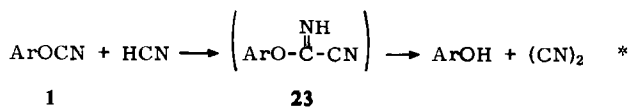
Durch heiße verd. Salzsäure wird **13** zersetzt; in guten Ausbeuten isoliert man das 1 : 1-Additionsprodukt **10** und den durch Hydratation des Cyansäureesters gebildeten Carbamidsäureester **3**<sup>16)</sup>.

Aus Arylcyanidestern mit *ortho*-ständiger Carbonsäureester-Gruppierung (**18**) bilden sich sowohl mit Sulfonsäure-amiden als auch -hydraziden die entsprechenden 4*H*-1.3-Benzoxazinon-(4)-Derivate **20** und **22**. Die Zwischenstufen **19** bzw. **21** sind in einigen Fällen isolierbar (vgl. Tab. 4 im Versuchsteil).



## B. Umsetzung von Arylcyanidestern<sup>3)</sup> mit Pseudohalogenwasserstoffen

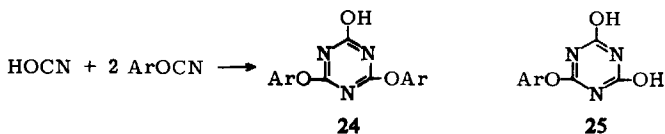
Bei der Umsetzung von Arylcyanidestern mit Alkylcyaniden konnte das vermutliche Primäradditionsprodukt **23** nicht gefaßt werden. Nach Abfangen des aus dem Zerfall von **23** herrührenden Phenols durch überschüssiges Cyanat (als Iminokohlensäure-diester) wurde das nach der Formel zu erwartende Dicyan indirekt nachgewiesen: Das aus dessen Hydrolyse stammende  $\text{HO-CN}$  wurde mit Semicarb-



<sup>16)</sup> Eine solche Rückspaltung wurde bisher nur in einem Falle (l. c.<sup>12)</sup>) beobachtet.

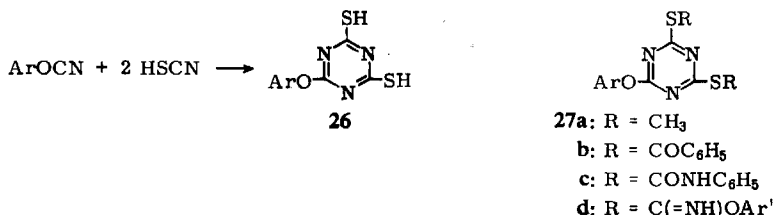
azid gefällt<sup>17)</sup>. (Eine Bildung von HOCN aus ArOCN durch Verseifung halten wir nach unseren bisherigen Erfahrungen für nicht wahrscheinlich.) *Martin*<sup>13)</sup> konnte das Dicyan gaschromatographisch direkt identifizieren.

Nach der Einwirkung von **1** auf eine Cyansäure-Lösung bei Raumtemperatur konnten wir neben Triarylcyanurat (aus 3 ArOCN) und wenig unreinem Monoarylcyanurat (**25**) (aus 2 HOCN und ArOCN) als Hauptprodukt Diarylcyanurat (**24**) isolieren:



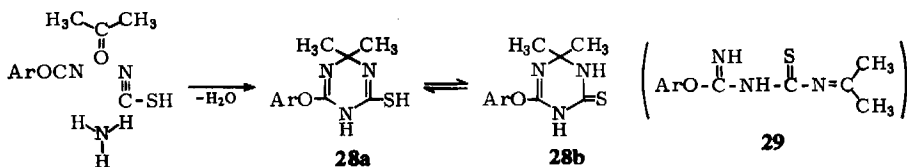
Kaliumcyanat setzt sich mit **1** in der Kälte nicht um. Beim Erhitzen der Komponenten entsteht 6-Amino-2.4-bis-aroxy-*s*-triazin, dessen Bildung sich aus der Hydrolyse des KOCN erklärt (vgl. Bildung aus 3 ArOCN und NH<sub>3</sub>, I. c.<sup>11)</sup>).

Rhodanwasserstoffsäure, frisch aus angesäuerter Rhodansalz-Lösung mit Äther ausgeschüttelt, reagiert mit Arylcyanursäureestern in vorzüglichen Ausbeuten zu 2-Aroxy-4.6-dimercapto-*s*-triazinen (**26**)<sup>18)</sup>, die sich gut in wäßr. Alkali lösen und beim Umkristallisieren aus sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln häufig mit 1/2 oder 1 Mol. der Lösungsmittel kristallisieren (Wasser, Alkohol, Dioxan).



Die SH-Gruppen in **26** sind alkylierbar (z. B. zu **27a**) und acylierbar (z. B. zu **27b**). Sie addieren Isocyanate zu **27c** und weiteren Cyansäureestern zu **27d**. Diese letztgenannte Folgereaktion verhindert man bei der Darstellung von **26** durch Beibehalten eines stets sauren Milieus und durch einen geringen Überschuß an HSCN.

Eine glatte Umsetzung von NH<sub>4</sub>SCN mit **1** stellten wir nicht fest. In Gegenwart von Aceton tritt aber schon in der Kälte eine deutliche Reaktion ein. Mit etwa 25 % Ausbeute fällt jeweils eine Verbindung aus, die der Elementaranalyse nach durch die Formeln **28** und **29** repräsentiert werden kann.



<sup>17)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), II/4. Aufl., S. 545, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

<sup>18)</sup> Vorläufige Mitteil.: Nachr. Chem. Techn. 13, 236 (1965).

Mit Hilfe des NMR-Spektrums konnte *Walz*<sup>19)</sup> die Struktur **29** ausschließen:

Die Signale der CH<sub>3</sub>-Protonen erscheinen bei  $\delta = 1.28$  ppm\*\*). Das bedeutet, daß die geminalen CH<sub>3</sub>-Gruppen sich an einem tetraedrischen C-Atom befinden. Für eine Verbindung der Formel **29** wäre mindestens ein Wert von 2, eher sogar von 2.3 bis 2.4 ppm für  $\delta$  zu erwarten.

Das Reaktionsprodukt ist also nach **28a** bzw. **b** zu formulieren. Aus dem Verhältnis der beiden Signale bei 2.1 und 9.4 ppm, die zusammen einen relativen Flächenwert von 1 ergeben, läßt sich entnehmen, daß die Form **28b** mit etwa 80% am Tautomerie-Gleichgewicht beteiligt ist. Die SH-Gruppe ist aber quantitativ titrierbar.

Auch Cyansäureester mit *ortho*-ständiger Carbonsäureester-Gruppe (**18**) geben die gleichen Umsetzungen mit HSCN (s. Tab. 8), ohne daß dabei eine Bildung von 4*H*-1.3-Benzoxazinon-(4)-Derivaten beobachtet werden konnte.

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

*p*-Toluolsulfonsäureanhydrid (**4**, R = 4-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) und Carbamidsäure-[2-methoxy-carbonyl-phenylester] (**3**, Ar = 2-CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): In 20 ccm Benzol werden 5.32 g (30 mMol) 2-Cyanato-benzoesäure-methylester und 3.8 g (20 mMol) *p*-Toluolsulfonsäure·H<sub>2</sub>O vorgelegt (Suspension). Beim Erwärmen im Wasserbad tritt ab 40° eine starke exotherme Reaktion ein, die die Lösung zum Sieden bringt. Nach Erkalten werden 6.3 g Rückstand abgesaugt, aus dem 5.6 g **3** (96%) vom Schmp. 144–145° (identifiziert durch IR-Spektren-Vergleich mit authent. Probe) und 0.4 g (12%) Anhydrid erhalten werden. Beim Einengen des Filtrates bleiben weitere 2.2 g (67%) *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid vom Schmp. 130° (Lit.<sup>20)</sup>: 125° zurück (Identifizierung durch IR-Spektren-Vergleich mit authent. Probe).

Anmerkung: Mit 2.4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-OCN verläuft die Reaktion gleichartig.

*O*-[4-Chlor-phenyl]-*N*-[4-methyl-phenyl]-isoharnstoff als *p*-toluolsulfonsaures Salz (**5**, Ar = 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = R' = 4-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): In 100 ccm Aceton werden 5.35 g (50 mMol) *p*-Toluidin und 9.5 g (50 mMol) *p*-Toluolsulfonsäure·H<sub>2</sub>O vorgelegt. Das Aminsalt fällt aus. Nach Zugabe von 7.65 g (50 mMol) 4-Chlor-phenylcyanat wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und das Isoharnstoffsalz nach Abkühlen auf 5° durch Absaugen isoliert. Ausb. 16.1 g (74.5%). Weitere 2 g (9%) erhält man aus dem Filtrat. Schmp. 220° (aus Wasser).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub> (432.9) Ber. C 58.26 H 4.89 Cl 8.19 N 6.47 O 14.78 S 7.40  
Gef. C 58.10 H 4.92 Cl 8.25 N 6.66 O 15.13 S 7.50

Analog wurden hergestellt:

*O*-*N*-Bis-[*p*-tolyl]-isoharnstoff-[*p*-toluolsulfonat] (**5**, Ar = R = R' = 4-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): Aus *p*-Toluolsulfonsäure + *p*-Toluidin + 4-Methyl-phenylcyanat, Schmp. 192–193°.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub> (412.4) Ber. N 6.79 Gef. N 6.94

\*\*\*) Das NMR-Spektrum wurde mit dem Varian A 60 in Hexadeuterodimethylsulfoxyd aufgenommen; TMS diente als innerer Standard.

<sup>19)</sup> Für diese Strukturklärung sind wir Herrn Dr. H. Walz, Farbenfabriken Bayer AG, Ingenieur-Abteilung AP, zu Dank verpflichtet.

<sup>20)</sup> H. Meyer, Liebigs Ann. Chem. 433, 335 (1923).

*N*-Phenyl-*O*-[*p*-tolyl]-isoharnstoff-[*p*-toluolsulfonat] (5,  $Ar = R = 4\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $R' = \text{C}_6\text{H}_5$ ): Aus *p*-Toluolsulfonsäure + Anilin + 4-Methyl-phenylcyanat, Schmp. 203–204°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3]$  (398.4) Ber. N 7.03 Gef. N 7.28

Anmerkung: Die Salze können mit Base praktisch quantitativ in die freien Isoharnstoffe übergeführt werden.

Kohlensäure-*O*-[4-methyl-phenylester]-imid-[3-nitro-benzolsulfonamid] (6,  $Ar = 4\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $R = 3\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$ ): Zu einer Suspension von 10.1 g (50 mMol) 3-Nitro-benzolsulfonamideid in 30 ccm Aceton gibt man zunächst 8 ccm einer wäßr. 1 *n* NaOH, dann bei Raumtemperatur 6.65 g (50 mMol) 4-Methyl-phenylcyanat. Die Temp. steigt auf 40–45°. Nach vorübergehender Lösung fällt das Reaktionsprodukt aus, das nach Vervollständigung der Fällung durch Wasserzugabe abgesaugt wird. Ausb. 12.8 g (76.5%), Schmp. 163–164° (aus Äthanol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$  (335.3) Ber. C 50.15 H 3.91 N 12.53 O 23.86 S 9.55  
Gef. C 50.60 H 4.19 N 12.50 O 23.95 S 9.70

Tab. 1. Weitere dargestellte Kohlensäureester-imid-amide 6  $\text{RO}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{SO}_2\text{R}'$

R	R'	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. N	Gef. N
2.4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	148–149°	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (304.3)	9.21	9.22
4-H <sub>3</sub> C–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	165°	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (290.3)	9.65	9.93
3-Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	130°	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (310.7)	9.02	9.73
4-CH <sub>3</sub> CO–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	173–175°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (318.3)	8.80	9.02
Cl <sub>3</sub> C–CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	156–157°	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (331.6)	8.45	8.52
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-H <sub>3</sub> C–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	132–133°	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (290.3)	9.65	9.62
4-H <sub>3</sub> C–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-H <sub>3</sub> C–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	135–136°	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (304.3)	9.21	9.06
2.4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2-H <sub>3</sub> C–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	155–156°	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (318.3)	8.80	8.84
3-Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-H <sub>3</sub> C–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	115–116°	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (324.8)	8.63	8.93
Chinolyl-(5)	2-H <sub>3</sub> C–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	166–168°	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (341.3)	12.31	12.05
4-Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-O <sub>2</sub> N–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	193–194°	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S (355.8)	11.81	11.80
4-H <sub>3</sub> C–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	123–125°	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (228.2)	12.28	12.38
Naphthyl-(1)	CH <sub>3</sub>	151–153°	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (264.2)	10.60	10.76
Cl <sub>3</sub> C–CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	153–155°	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (269.5)	10.35	10.44
4-H <sub>3</sub> C–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> CONH–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	221–223°	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S (347.3)	12.10	12.38
( <i>p</i> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> [O–C(=NH)–NH–SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>		278–281°	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (474.4)	11.81	11.92



Anmerkung: Statt NaOH wurde in anderen Fällen auch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder Triäthylamin als Base verwandt. In der Hitze kann gegebenenfalls auf Basenzugabe verzichtet werden.

Eine Übersicht über weitere hergestellte Verbindungen 6 gibt Tab. 1.

*N*-Propyl-*N'*-benzolsulfonyl-guanidin (7,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R' = n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $R'' = \text{H}$ ): 0.80 g (2.75 mMol) Kohlensäure-*O*-[4-methyl-phenylester]-imid-benzolsulfonamid (6,  $\text{Ar} = 4\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) werden mit 2 ccm (Überschuß) *n*-Propylamin versetzt. Unter Temperaturanstieg auf  $38^\circ$  tritt klare Lösung ein, nach kurzer Zeit kristallisiert das Guanidin aus. Überschüss. Amin wird abgezogen und der Rückstand mit Äther verrührt. Ausb. 0.6 g (90%). Schmp.  $171-172^\circ$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  (241.2) Ber. C 49.78 H 6.27 N 17.42 O 13.26 S 13.27  
Gef. C 49.71 H 6.27 N 17.21 O 13.89 S 14.10

*N*-[4-Chlor-phenyl]-*N'*-benzolsulfonyl-guanidin (7,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R' = 4\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $R'' = \text{H}$ ): 1.45 g (5.0 mMol) Kohlensäure-*O*-[4-methyl-phenylester]-imid-benzolsulfonamid (6,  $\text{Ar} = 4\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) werden mit 0.65 g (5.0 mMol) 4-Chlor-anilin erhitzt. Bei  $220^\circ$  beginnt die Schmelze zu sieden. Nach 2 Min. Sieden wird abgekühlt, mit Äther verrührt und das zurückbleibende Guanidin abgesaugt. Ausb. 1.2 g (77%), Schmp.  $245^\circ$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}$  (309.8) Ber. C 50.40 H 3.90 Cl 11.44 N 13.57 O 10.32 S 10.33  
Gef. C 50.72 H 4.06 Cl 11.60 N 13.75 O 10.09 S 10.15

Tab. 2 gibt eine Übersicht über weitere hergestellte Sulfo-guanidine (7).

Tab. 2. Weitere dargestellte Sulfo-guanidine 7

R	R'	R''	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. N	Gef. N
$\text{C}_6\text{H}_5$	$4\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	H	$222-223^\circ$	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (289.3)	14.53	14.49
$\text{C}_6\text{H}_5$	Naphthyl-(1)	H	$232-236^\circ$	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (339.3)	12.38	12.66
$\text{CH}_3$	$4\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	H	$210^\circ$	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (227.2)	18.49	18.42
$\text{CH}_3$	$4\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	H	$219^\circ$	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}$ (247.7)	16.97	16.67
$2\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$203-205^\circ$	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (289.3)	14.53	14.67
$2\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$113^\circ$	$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (325.4)	12.91	12.84
$2\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$	$\text{CH}_3$	$85-86^\circ$	$\text{C}_{27}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (479.7)	8.76	8.81
$2\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$		$161-162^\circ$	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (283.3)	14.83	14.63
$3\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$134-136^\circ$	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (334.3)	16.76	16.03
$3\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$		$221-222^\circ$	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$ (314.3)	17.83	17.58
$4\text{-CH}_3\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4$	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$		$242^\circ$	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (326.3)	17.17	17.07
$4\text{-CH}_3\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4$	$4\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	H	$227-230^\circ$	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (346.4)	16.18	16.21

4-[3-Nitro-benzolsulfonyl]-aminoguanidin (**8**,  $R = 3\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $R' = R'' = \text{H}$ ): Zu einer Lösung von 0.5 g (10 mMol) *Hydrazinhydrat* in 3 ccm Äthanol gibt man 3.35 g (10 mMol) *Kohlensäure-O-[4-methyl-phenylester]-imid-[3-nitro-benzolsulfonamid]* (**6**,  $\text{Ar} = 4\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $R = 3\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$ ). Nach Abklingen der Reaktion (Selbsterwärmung auf 45°) wird die Mischung kurz zum Sieden erhitzt, dann kalt abgesaugt. Nach Waschen mit Äthanol erhält man so 2.5 g (97.5%) rohes *Aminoguanidin*. Schmp. 195–196° (aus Wasser/Äthanol).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$  (259.2) Ber. C 32.44 H 3.50 N 27.02 O 24.69 S 12.35  
Gef. C 32.94 H 3.78 N 27.37 O 24.52 S 11.71

Tab. 3 gibt eine Übersicht über weitere hergestellte Sulfo-aminoguanidine **8**.

Tab. 3. Weitere dargestellte Sulfo-aminoguanidine <b>8</b>				$\text{R}'\text{R}''\text{N}-\text{NH}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{SO}_2\text{R}$		
R	R'	R''	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. S	Gef. S
2-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	159–160°	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S (228.2)	14.03	13.90
2-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	142–144°	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S (256.3)	12.49	12.75
2-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	155–156°	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S (304.3)	10.52	10.06
3-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	H	194–196°	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S <sup>a)</sup> (273.2)	11.71	11.39
4-CH <sub>3</sub> CONH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	246–248°	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S (271.2)	11.80	11.43

<sup>a)</sup> Wahrscheinlich über α-N-Atom des Hydrazins gebunden.

*N*<sup>β</sup>-[4-Methyl-phenoxy-carbimidoyl]-benzolsulfonsäure-hydrazid (**10**,  $\text{Ar} = 4\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ ): Zu einer Lösung von 17.2 g (100 mMol) *Benzolsulfonsäure-hydrazid* in 60 ccm Methanol tropft man unter Kühlung 13.3 g (100 mMol) *4-Methyl-phenylcyanat*. Nach weiteren 20 Min. Rühren wird mit Wasser versetzt und das ausgefallene **10** abgesaugt. Rohausb. 28 g (92%). Schmp. 149–150° (Zers.) (aus Äthanol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  (305.3) Ber. C 55.08 H 4.95 N 13.77 O 15.73 S 10.48  
Gef. C 55.10 H 5.08 N 14.02 O 15.91 S 10.15  
Mol.-Gew. 299 (osmometr. in Aceton)

*N*<sup>β</sup>-[4-Methyl-phenoxy-carbimidoyl]-methansulfonsäure-hydrazid (**10**,  $\text{Ar} = 4\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3$  statt  $\text{C}_6\text{H}_5$ ): Zu einer Lösung von 7.35 g (50 mMol) *Methansulfonsäure-hydrazid-hydrochlorid* in 30 ccm Methanol gibt man 6.65 g (50 mMol) *4-Methyl-phenylcyanat*, wobei man durch Kühlen unterhalb 40° hält. Nach einer Stde. wird mit der 4–5fachen Menge Wasser versetzt und **10** mit Natriumcarbonatlösung, gegen Ende mit Natriumacetat, gefällt. Ausb. 7.5 g (62%), Schmp. 139–140° (Zers.).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  (243.2) Ber. C 44.44 H 5.39 N 17.28 O 19.73 S 13.16  
Gef. C 44.42 H 5.51 N 17.35 O 19.77 S 12.90

Tab. 4 gibt eine Übersicht über weitere hergestellte *N*<sup>β</sup>-Aroxycarbimidoyl-sulfonsäure-hydrazide.

*N*<sup>α</sup>-[4-Methyl-phenoxy-carbimidoyl]-benzolsulfonsäure-hydrazid (**11**,  $\text{Ar} = 4\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ ): In einer Lösung von 0.5 g KOH in 80 ccm Äthanol werden 17.2 g (100 mMol) *Benzolsulfonsäure-hydrazid* vorgelegt. Bei 0° tropft man 13.3 g (100 mMol) *4-Methyl-phenylcyanat* zu, rührt

Tab. 4. Weitere dargestellte  
Sulfonsäure- $[\beta$ -aroxycarbimidoyl-hydrazide] **10**  $\text{RO}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{NH}-\text{SO}_2\text{R}'$

R	R'	Schmp. (Zers.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. N	Gef. N
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	149–150°	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (291.3)	14.43	14.91
2-CH <sub>3</sub> O–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	151–152°	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S (321.3)	13.08	13.14
4-CH <sub>3</sub> CO–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	152–153°	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S (333.3)	12.61	12.94
3-Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	119–121°	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (325.8)	12.90	12.96
4-Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	145–146°	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (325.8)	12.90	12.94
4-O <sub>2</sub> N–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	158–159°	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S (336.3)	16.66	16.76
Naphthyl-(1)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	145–147°	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (341.3)	12.31	12.59
2-CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	a)	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S (349.3)	12.03	12.40
2.4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	156–157°	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (319.3)	13.16	13.62
Cl <sub>3</sub> C–CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	148–150°	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (346.6)	12.13	12.33
3-Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	155°	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (263.6)	15.94	15.90
4-Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	149°	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (263.6)	15.94	15.70
Naphthyl-(1)	CH <sub>3</sub>	175°	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (279.3)	15.05	15.15
(p)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> [O–C(=NH)– NH–NH–SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>		182°	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (504.4)	16.66	16.37

a) Cyclisiert ab 130° zum Benzoxazinon-Derivat **22** (R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), das dann bei 207° schmilzt.

20 Min. und fällt **11** durch Eingießen in Eiswasser. Rohausb. 25 g (82%) vom Schmp. 106 bis 107°, aus Benzol Schmp. 111–112°.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (305.3) Ber. C 55.08 H 4.95 N 13.77 O 15.73 S 10.48  
Gef. C 55.65 H 5.22 N 13.87 O 15.31 S 10.35

Tab. 5 gibt eine Übersicht über weitere hergestellte Verbindungen **11**.

*N,N'*-Bis-phenoxy-carbimidoyl-benzolsulfonsäure-hydrazid (**13**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

a) *Einstufig*: In eine Lösung von 8.6 g (50 mMol) *Benzolsulfonsäure-hydrazid* in 25 ccm Äthanol tropft man bei –5° bis 0° 11.9 g (100 mMol) *Phenylcyanat*. Nach vorübergehender Lösung der Komponenten kristallisiert **13** aus und wird nach eintägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur abgesaugt. Ausb. 15.3 g (74.5%), Schmp. 123°.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S (410.4) Ber. C 58.53 H 4.42 N 13.65 O 15.59 S 7.80  
Gef. C 58.64 H 4.56 N 13.64 O 15.65 S 8.04  
Mol.-Gew. 407 (osmometr. in Aceton)

b) *Zweistufig*: 5.8 g (20 mMol) *N<sup>β</sup>-Phenoxy-carbimidoyl-benzolsulfonsäure-hydrazid* (**10**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und 2.38 g (20 mMol) *Phenylcyanat* werden in 40 ccm Äthanol etwa 1½ Stdn.

Tab. 5. Weitere dargestellte  
Sulfonsäure-[ $\alpha$ -aroxycarbimidoyl-hydraside] **11**

R	Schmp. (Zers.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	$\begin{array}{c} \text{HN} \quad \text{NH}_2 \\ \parallel \quad   \\ \text{RO}-\text{C}-\text{N}-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	
			Ber. N	Gef. N
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	133°	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (291.3)	14.43	14.10
4-CH <sub>3</sub> CO—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	122—123°	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S (333.3)	12.61	12.98
4-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	117—120°	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (325.8)	12.90	12.93
4-O <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	124—125°	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S (336.3)	16.66	16.67
Naphthyl-(1)	127—128°	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (341.3)	12.31	12.28
Cl <sub>3</sub> C—CH <sub>2</sub>	144—146°	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (346.6)	12.13	11.89

bei 40° gerührt. Nach vorübergehender Lösung der Komponenten fällt **13** aus. Ausb. 4.9 g (59.5%), Schmp. 120—121°.

Durch Einengen und Fällen mit Äther wird noch 1 g (12%) erhalten.

Gef. C 58.61 H 4.66 N 13.74 O 15.60 S 7.80

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

Anmerkung: Bei Umsetzungen anderer Cyansäureester nach a) entstehen häufig neben **13** noch Verbindungen der Formel **10** (1 : 1-Addition) und **15** bzw. **16** (Triazole). Eine Trennung der Produkte ist schwierig.

Tab. 6 gibt eine Übersicht über weitere hergestellte Verbindungen **13**.

Tab. 6. Weitere  
*N,N'*-Bis-aroxycarbimidoyl-benzolsulfonsäure-hydraside **13**

R	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	$\begin{array}{c} \text{HN} \quad \text{HN}=\text{C}-\text{OR} \\ \parallel \quad   \\ \text{RO}-\text{C}-\text{NH}-\text{N}-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	
			Ber. N	Gef. N
4-H <sub>3</sub> C—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	113—115°	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S (438.4)	12.78	12.65
4-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	118°	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S (479.3)	11.69	11.57
4-O <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	105—108°	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S (500.4)	16.80	16.83
Cl <sub>3</sub> C—CH <sub>2</sub>	137—140°	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S (521.0)	10.76	10.82

*5-Amino-3-oxo-1-benzosulfonyl-1,2,4-triazole* (**15**) und *3-Amino-5-oxo-1-benzosulfonyl-1,2,4-triazole* (**16**). (Zusammenstellung der Versuche, bei denen aus Cyansäureestern und Benzolsulphydrazid in ein- oder mehrstufigen Reaktionen Triazole **15** oder **16** entstehen.)

1) **15** mit Ar = Naphthyl-(1): 8.6 g (20 mMol) *N* <sup>$\beta$</sup> -[Naphthyl-(1)-oxycarbimidoyl]-benzolsulfonsäure-hydrazid (**10**, Ar = Naphthyl-(1)) werden mit 3.1 g (20 mMol) 4-Chlor-phenylcyanat in 30 ccm Propanol 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen fallen 3 g (41%) **15** (Ar = Naphthyl-(1)) aus. Schmp. 200—201° (aus Äthanol).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S (366.3) Ber. C 59.01 H 3.85 N 15.30 O 13.10 S 8.74

Gef. C 59.07 H 3.97 N 15.35 O 13.44 S 8.74

IR: Starke Banden bei 6.08 und 6.43  $\mu$ .

2) **16** mit  $Ar = \text{Naphthyl-(1)}$ 

a) *Zweistufig*: 3.25 g (10 mMol)  $N^{\beta}$ -[4-Chlor-phenoxy-carbimido-yl]-benzolsulfonsäure-hydrazid (**10**,  $Ar = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ) werden mit 1.7 g (10 mMol) *Naphthyl-(1)-cyanat* in 25 ccm Toluol 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten kristallisiert langsam **16** ( $Ar = \text{Naphthyl-(1)}$ ) aus. Ausb. 0.8 g (22%). Weitere 0.4 g (11%) sind aus dem Filtrat zu isolieren. Schmp. 199–200°. Misch-Schmp. mit nach 1) gewonnenem **15** ( $Ar = \text{Naphthyl-(1)}$ ) 182–185°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$  (366.3) Ber. C 59.01 H 3.85 N 15.30 O 13.10 S 8.74

Gef. C 58.73 H 4.06 N 15.38 O 13.18 S 8.33

IR: Starke Banden bei 6.15 und 6.40  $\mu$ .

b) *Einstufig*: Nach einstdg. Erhitzen von 8.6 g (50 mMol) *Benzolsulfonsäure-hydrazid* mit 16.9 g (100 mMol) *Naphthyl-(1)-cyanat* in 100 ccm Benzol unter Zusatz von wenig Äthanol fallen nach Einengen des Lösungsmittels 6 g (33%) **16** ( $Ar = \text{Naphthyl-(1)}$ ) aus. Schmp. 197–199°.

Gef. C 58.91 H 4.37 N 15.26 O 13.06 S 8.40

Die Zuordnung der Struktur **16** für dieses Produkt erfolgte auf Grund der Übereinstimmung des IR-Spektrums mit dem der nach 2a) hergestellten Verbindung.

3) **15** mit  $Ar = 2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ : 4.6 g (14.5 mMol)  $N^{\beta}$ -[2,4-Dimethyl-phenoxy-carbimido-yl]-benzolsulfonsäure-hydrazid (**10**,  $Ar = 2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) werden mit 2.3 g (15 mMol) 4-Chlor-phenylcyanat 5 Min. in 30 ccm Toluol unter Rückfluß gekocht. 2.4 g (48%) **15** ( $Ar = 2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) fallen aus. Schmp. 188–190° (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$  (344.3) Ber. C 55.81 H 4.68 O 13.94 S 9.29

Gef. C 55.74 H 5.05 O 13.99 S 9.42

IR: Starke Banden bei 6.08 und 6.45  $\mu$ .

Anmerkung: 1.8 g des gleichen Produktes lassen sich neben 8.2 g **10** ( $Ar = 2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) und 6.2 g **13** ( $Ar = 2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) bei der direkten Umsetzung von 8.6 g (50 mMol) *Benzolsulfonsäure-hydrazid* mit 14.7 g (100 mMol) 2,4-Dimethyl-phenylcyanat bei 0° in 50 ccm Äthanol erhalten.

4) **16** mit  $Ar = 2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ : Bei der Umsetzung von  $N^{\beta}$ -[4-Chlor-phenoxy-carbimido-yl]-benzolsulfonsäure-hydrazid (**10**,  $Ar = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ) mit 2,4-Dimethyl-phenylcyanat entsteht eine Mischung von **16** mit  $Ar = 2,4\text{-Dimethyl-phenyl}$  und **15** mit  $Ar = 4\text{-Chlor-phenyl}$ . Reines **16** mit  $Ar = 2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$  entsteht wie folgt:

2.4 g (5 mMol) *N,N'*-Bis-[2,4-dimethyl-phenoxy-carbimido-yl]-benzolsulfonsäure-hydrazid (**13**,  $Ar = 2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) werden 40 Min. in 20 ccm Toluol unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten fallen 1.1 g (64%) **16** aus. Schmp. 168–169°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$  (344.3) Ber. C 55.81 H 4.68 N 16.27 O 13.94 S 9.29

Gef. C 55.99 H 4.93 N 16.16 O 14.36 S 9.48

IR: Starke Banden bei 6.15 und 6.40  $\mu$ .

Die Zuordnung der Struktur **16** erfolgte aufgrund der Verschiedenheit der Verbindung von **15** bei gleicher Elementaranalyse und der Übereinstimmung der Banden im IR-Spektrum bei 6.15 und 6.40  $\mu$  mit denen des nach 2) hergestellten Naphthylderivates **16**.

5) **15** und **16** mit  $Ar = 4\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$ : In eine Lösung von 13.3 g (100 mMol) 4-Methyl-phenylcyanat in 50 ccm Äthanol werden 8.6 g (50 mMol) *Benzolsulfonsäure-hydrazid* eingebracht. Nach anfänglicher Selbsterwärmung auf 45° wird weitere 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen kristallisieren 9.2 g (56%) einer Mischung zweier Produkte (A + B) aus. Trennung durch 4maliges Verrühren mit je 25 ccm kaltem Methanol.

Produkt A bleibt als Rückstand (3.5 g; Schmp. 184–185°, aus Äthanol).

$C_{15}H_{14}N_4O_3S$  (330.3) Ber. C 54.54 H 4.27 N 16.96 O 14.55 S 9.67  
 Gef. C 54.51 H 4.24 N 16.98 O 14.61 S 9.96  
 Mol.-Gew. 333 (osmometr. in Aceton)

IR-Spektrum: Starke Banden bei 6.10 und 6.37  $\mu$ .

Produkt B wird aus der Methanollösung durch Abziehen des Methanols gewonnen (5 g; Schmp. 150–154°, aus Ligroin/Benzol).

$C_{15}H_{14}N_4O_3S$  (330.3) Ber. C 54.54 H 4.27 N 16.96 O 14.55 S 9.67  
 Gef. C 54.84 H 4.38 N 16.63 O 14.37 S 10.65  
 Mol.-Gew. 331 (osmometr. in Aceton)

IR: Starke Banden bei 6.10 und 6.45  $\mu$ .

Aufgrund der IR-Spektren treffen wir folgende Zuordnung:

Produkt A: **16** mit Ar = 4-H<sub>3</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Produkt B: **15** mit Ar = 4-H<sub>3</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Anmerkung: Produkt A (**16**) erhielten wir auch durch 2stdg. Erhitzen von *N* <sup>$\alpha$</sup> -[4-Methylphenoxy-carbimido-yl]-benzolsulfonsäure-hydrazid (**11**, Ar = 4-H<sub>3</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) mit 4-Methylphenylcyanat in siedendem Benzol mit 45% Ausb.

6) **15** mit Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 2.9 g (10 mMol) *N* <sup>$\beta$</sup> -Phenoxy-carbimido-yl-benzolsulfonsäure-hydrazid (**10**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) werden mit 1.23 g (10 mMol) Phenylcyanat in 30 ccm Xylol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Xylols wird der ölig-kristalline Rückstand mit Äther gewaschen und auf Ton gepreßt. Ausb. 2 g (63%) **15** (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), Schmp. 162–163° (aus Toluol, dann Äthanol).

$C_{14}H_{12}N_4O_3S$  (316.3) Ber. C 53.16 H 3.82 N 17.72 O 15.14 S 10.12  
 Gef. C 53.82 H 4.08 N 17.74 O 15.36 S 9.35

IR: Starke Banden bei 6.03 und 6.43  $\mu$ .

Zuordnung der Struktur **15** aufgrund des IR-Spektrums.

7) **16** mit Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: In eine Mischung von 8.6 g (50 mMol) Benzolsulfonsäure-hydrazid und 50 ccm Äthanol werden bei Raumtemperatur 11.9 g (100 mMol) Phenylcyanat getropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird noch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende **16** mit Äther gewaschen. Ausb. 9 g (57%), Schmp. 168–169° (aus Äthanol).

$C_{14}H_{12}N_4O_3S$  (316.3) Ber. C 53.16 H 3.82 N 17.72 O 15.14 S 10.12  
 Gef. C 53.29 H 3.85 N 17.72 O 15.42 S 9.85

IR: Starke Banden bei 6.11 und 6.37  $\mu$ .

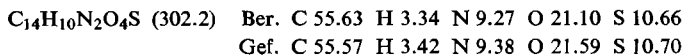
Zuordnung der Struktur aufgrund des IR-Spektrums.

Anmerkung: Das gleiche Produkt wurde mit 84% Ausb. beim Erhitzen von *N,N'*-Bis-phenoxy-carbimido-yl-benzolsulfonsäure-hydrazid (**13**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in siedendem Toluol erhalten.

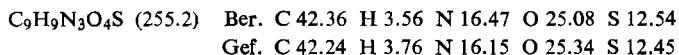
Saure Hydrolyse von *N,N'*-Bis-[4-chlor-phenoxy-carbimido-yl]-benzolsulfonsäure-hydrazid (**13**, Ar = 4-Cl–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): 4.8 g (10 mMol) **13** werden in 50 ccm 1 *n* HCl und 20 ccm Äthanol kurz zum Sieden erhitzt. Nach heißem Absaugen von 0.6 g Ungelöstem wird das Filtrat abgekühlt und der ausfallende Niederschlag abgesaugt. Man erhält so 2.2 g rohen Carbamidsäure-[4-chlor-phenylester] (**3**, Ar = 4-Cl–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), der etwa 0.6 g **10** (s. u.) enthält. (Schmp. 165–166° aus Äthanol, Ausb. nahezu quantitativ. Identifiziert durch IR-Spektren-Vergleich und Misch-Schmp. mit authent. Probe.)

Nach Neutralisation des Filtrats fallen weitere 2.2 g (67%) **10** ( $Ar = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ) aus, Schmp. 146°. (Identifiziert durch IR-Spektren-Vergleich mit authent. Probe, vgl. Tab. 4.)

2-Benzolsulfonylamino-4H-1.3-benzoxazinon-(4) (**20**,  $R' = \text{C}_6\text{H}_5$ ): In eine Mischung von 8.95 g (50 mMol) Benzolsulfonsäureamid, 8.8 g (50 mMol) 2-Cyanato-benzoessäure-methylester und 30 ccm Aceton wird eine Lösung von 5.3 g (50 mMol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 30 ccm Wasser getropft. Das ausfallende Produkt wird in Wasser gelöst, die Lösung mit A-Kohle geklärt und angesäuert. 8 g (53%) des Benzoxazinons fallen aus. Schmp. 197–199°.

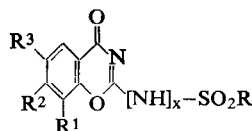


2-[ $\beta$ -Methansulfonyl-hydrazino]-4H-1.3-benzoxazinon-(4) (**22**,  $R' = \text{CH}_3$ ): Zu einer Lösung von 7.35 g (50 mMol) Methansulfonsäure-hydrazid-hydrochlorid in 40 ccm Methanol gibt man 8.8 g (50 mMol) 2-Cyanato-benzoessäure-methylester. Der Temperaturanstieg wird durch Kühlen bei 45° abgefangen. Nach vorübergehend klarer Lösung kristallisiert das Hydrochlorid des Benzoxazinons aus (12.3 g, 85%), aus dessen wäbr. Lösung mit Natriumcarbonat- und später Natriumacetatlösung das freie Benzoxazinon gefällt wird. Schmp. 214–215° (Zers.).



Eine Übersicht über weitere hergestellte Benzoxazinone **20** bzw. **22** gibt Tab. 7.

Tab. 7. Weitere dargestellte Benzoxazinone **20** ( $x = 1$ ) und **22** ( $x = 2$ )



R	R <sup>1</sup> bis R <sup>3</sup>	x	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. N	Gef. N
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$	2	207–208°	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (317.3)	13.25	13.34
$\text{CH}_3$	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$	1	234–237°	$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (240.2)	11.67	11.60
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{R}^1 = \text{H}$ , $\text{R}^2 + \text{R}^3 =$	1	260–263°	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (352.3)	7.95	7.88
2- $\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$	$\text{R}^1 = \text{CH}_3$ $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$	1	194–197°	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (330.3)	8.48	8.66
3- $\text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$	$\text{R}^1 = \text{CH}_3$ $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$	1	261–262°	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$ (361.3)	11.63	11.62

Umsetzung von 4-Methyl-phenylcyanat mit NaCN: In eine Lösung von 26.6 g (200 mMol) 4-Methyl-phenylcyanat in 60 ccm Aceton werden bei –20° 4.9 g (100 mMol) NaCN in 120 ccm Wasser getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man die Temp. auf 20° ansteigen und saugt das ausgefallene Kohlensäure-bis-[4-methyl-phenylester]-imid (Schmp. 76–78°) ab. Rohausb. 22 g (94%). Nach Abziehen des Acetons wird zum eingeeengten Filtrat Semicarbazid-Lösung gegeben. 3.8 g (32%) Hydrazin-N,N'-dicarbonsäure-diamid<sup>17)</sup> fallen aus. Schmp. 247–248° (keine Schmp.-Depression mit authent. Probe).

2-Hydroxy-4.6-bis-[4-methyl-phenoxy]-s-triazin (**24**,  $Ar = 4\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$ ): In eine acetonische Lösung von 4.3 g (100 mMol) HOCN tropft man 13.3 g (100 mMol) 4-Methyl-

*phenylcyanat*. Nach 3 tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur werden 7.2 g (46%) rohes **24** abgesaugt. Aus dem Filtrat fallen nach Einengen 2.3 g (17%) *Tris-[4-methyl-phenoxy]-s-triazin* aus, Schmp. 213–214° (Lit.<sup>21)</sup>: 207°); Identifizierung durch IR-Spektren-Vergleich mit authent. Probe.

Zur Reinigung werden die 7.2 g Nutschrückstand in heißem Äthanol aufgenommen. Die Lösung wird stufenweise eingengt. Dabei kristallisiert zunächst reines **24** (Ar = 4-H<sub>3</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) aus: Schmp. 245–247° (aus Äthanol).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (309.3) Ber. C 66.01 H 4.89 N 13.59 O 15.52  
Gef. C 65.45 H 4.89 N 13.84 O 15.51

Gegen Ende des Einengens erhält man noch etwa 1 g eines Produktes, das bei 273–276° schmilzt und nach der Analyse mit etwas **24** verunreinigtes *2,4-Dihydroxy-6-[4-methyl-phenoxy]-s-triazin* (**25**, Ar = 4-H<sub>3</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) sein sollte.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (219.2) Ber. C 54.79 H 4.14 N 19.17 O 21.90  
Gef. C 56.87 H 4.48 N 18.28 O 20.61

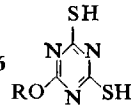
*2-Phenoxy-4,6-dimercapto-s-triazin* (**26**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Zu einer wäbr. Lösung von 15.2 g (200 mMol) NH<sub>4</sub>SCN, die mit 100 ccm Äther überschichtet ist, gibt man bei –5° unter Rühren und Kühlen zunächst 17.8 g 55-proz. wäbr. Schwefelsäure, dann 11.9 g (200 mMol) *Phenylcyanat* langsam zu. 22 g (92%) **26** fallen aus. Schmp. 248° (Zers.) (aus Äthanol).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub> (237.2) Ber. C 45.57 H 2.98 N 17.72 O 6.75 S 26.98  
Gef. C 45.84 H 3.17 N 17.47 O 7.31 S 27.05  
Mol.-Gew. 237 (osmometr. in Aceton)

SH-Gruppen-Titration: Ber. 27.8%, gef. 28.2%.

Eine Übersicht über weitere Triazine **26** gibt Tab. 8.

Tab. 8. Dargestellte 2-Aroxy-4,6-dimercapto-s-triazine **26**



R	Schmp.	Summenformel <sup>a)</sup> (Mol.-Gew.)	Ber. N	Gef. N
2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	255° (Zers.)	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>2</sub> (265.2)	15.84	15.83
3-Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	> 300°	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ClN <sub>3</sub> OS <sub>2</sub> (271.7)	15.48	15.71
Cl <sub>3</sub> C–CH <sub>2</sub>	200°	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>2</sub> (292.6)	14.35	14.84
2-CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	212°	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3.5</sub> S <sub>2</sub> <sup>b)</sup> (304.2)	13.82	13.79
4-CH <sub>3</sub> CO–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	207–208°	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> <sup>c)</sup> (325.3)	12.92	12.95
4-O <sub>2</sub> N–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	194°	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> <sup>d)</sup> (370.3)	15.13	15.18
Naphthyl-(1)	252°	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>e)</sup> (331.3)	12.69	12.55

a) ggf. einschließlich Kristall-Lösungsmittel.

b) = C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O.

c) = C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

d) = C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (Dioxan).

e) = C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>·1/2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (Dioxan).

<sup>21)</sup> R. Otto, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2238 (1887).



2-[4-Nitro-phenoxy]-4.6-bis-methylmercapto-s-triazin (**27a**,  $Ar = 4-O_2N-C_6H_4$ ): Zu einer Lösung von 0.6 g KOH in 30 ccm Methanol werden zunächst 1.85 g (5.0 mMol) 2-[4-Nitro-phenoxy]-4.6-dimercapto-s-triazin-Dioxan, dann 1.5 g Methyljodid gegeben. Nach einer Stde. sind 1.3 g (84%) des alkylierten Bis-mercapto-triazins ausgefallen. Schmp. 142–143° (aus Äthanol).

$C_{11}H_{10}N_4O_3S_2$  (310.2) Ber. C 42.59 H 3.25 N 18.06 O 15.47 S 20.63  
Gef. C 42.61 H 3.25 N 17.86 O 15.82 S 20.65

Anmerkung: Analog wurde **27a** mit  $Ar = 2.4-(CH_3)_2C_6H_3$  hergestellt: Schmp. 110° (aus Äthanol).

$C_{13}H_{15}N_3OS_2$  (293.3) Ber. N 14.33 Gef. N 14.30

2-[4-Nitro-phenoxy]-4.6-bis-benzoylmercapto-s-triazin (**27b**,  $Ar = 4-O_2N-C_6H_4$ ): Zu einer Lösung von 0.6 g KOH und 1.85 g (5.0 mMol) 2-[4-Nitro-phenoxy]-4.6-dimercapto-s-triazin-Dioxan gibt man 1.4 g (10 mMol) Benzoylchlorid und rührt kräftig. Nach 30 Min. fällt ein Reaktionsprodukt aus, das nach Absaugen mit Natriumcarbonatlösung extrahiert wird. 0.7 g (29%) **27b** bleiben zurück. Schmp. 122° (aus Äthanol).

$C_{23}H_{14}N_4O_5S_2$  (490.4) Ber. C 56.33 H 2.87 N 11.43 O 16.31 S 13.05  
Gef. C 56.13 H 3.12 N 11.88 O 16.41 S 13.03

Beim Ansäuern des Natriumcarbonatextraktes fallen 0.8 g (57%) des Ausgangstriazins **26** ( $Ar = 4-O_2N-C_6H_4$ ) wieder aus. Ausb. an Benzoyl-triazin, bez. auf den Umsatz, also 66%.

2-[3-Chlor-phenoxy]-4.6-bis-anilincarbonylmercapto-s-triazin (**27c**,  $Ar = 3-Cl-C_6H_4$ ): Zu einer Suspension von 2.7 g (10 mMol) 2-[3-Chlor-phenoxy]-4.6-dimercapto-s-triazin in Äther gibt man 2.4 g (20 mMol) Phenylisocyanat. Nach eintägigem Stehenlassen sind 3.2 g (63%) **27c** ausgefallen. Schmp.: Veränderung ab 173°.

$C_{23}H_{16}ClN_5O_3S_2$  (510.0) Ber. N 13.74 S 12.57 Gef. N 13.84 S 12.20

2-Phenoxy-4.6-bis-phenoxy-carbimidoylmercapto-s-triazin (**27d**,  $Ar = Ar' = C_6H_5$ ): Zu einer Lösung von 11.9 g (100 mMol) Phenylcyanat in 80 ccm Äther gibt man eine Lösung von 9.7 g (100 mMol, Überschuß) KSCN in 20 ccm Wasser und tropft innerhalb 3 Stdn. bei 20° 6.8 g  $KHSO_4$  in 50 ccm Wasser zu. **27d** fällt aus, wird nach halbstg. Nachrühren abgesaugt und mit Wasser und Äther gewaschen. Ausb. 10.7 g (68%), Schmp. 123–124° (Umwandlung zu wiedererstarrendem Produkt).

$C_{23}H_{17}N_5O_3S_2$  (475.4) Ber. C 58.10 H 3.60 N 14.73 O 10.10 S 13.46  
Gef. C 58.20 H 3.75 N 14.55 O 10.32 S 13.20

2-[3-Chlor-phenoxy]-4.6-bis-[3-chlor-phenoxy-carbimidoylmercapto]-s-triazin (**27d**,  $Ar = Ar' = 3-Cl-C_6H_4$ )

a) Einstufig: Wie vorstehend erhält man aus 3-Chlor-phenylcyanat und KSCN mit 75% Ausb. **27d** ( $Ar = Ar' = 3-Cl-C_6H_4$ ). Schmp. 115–116°.

$C_{23}H_{14}Cl_3N_5O_3S_2$  (578.9) Ber. C 47.72 H 2.44 Cl 18.37 N 12.10 O 8.29 S 11.08  
Gef. C 47.95 H 2.67 Cl 18.50 N 12.48 O 8.46 S 10.65

b) Zweistufig: Zu einer Lösung von 2.7 g (10 mMol) 2-[3-Chlor-phenoxy]-4.6-dimercapto-s-triazin (**26**,  $Ar = 3-Cl-C_6H_4$ ) in 25 ccm Aceton gibt man 3.06 g (20 mMol) 3-Chlor-phenylcyanat. 2.9 g des Umsetzungsproduktes fallen aus, 2.1 g werden nach Einengen des Filtrats gewonnen. Gesamtausb. 5 g (86%).

IR: Übereinstimmend mit dem des nach a) gewonnenen Produktes.

Anmerkung: Entsprechend wurde aus 2-Phenoxy-4.6-dimercapto-s-triazin und 3-Chlorphenylcyanat **27d** mit  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{Ar}' = 3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$  hergestellt. Schmp. 106–108° (aus Äthanol).

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_2$  (544.4) Ber. N 12.86 Gef. N 12.90

2-Phenoxy-6-mercapto-4.4-dimethyl-1.4-dihydro-s-triazin (**28**,  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ): 6.0 g (50 mMol) Phenylcyanat und 7.6 g (100 mMol)  $\text{NH}_4\text{SCN}$  werden in 35 ccm Aceton zusammengegeben. Die Temperatur steigt auf 40° und wird da gehalten. Nach kurzer Zeit tritt vollständige Lösung ein, dann kristallisiert **28** aus. Ausb. 2.9 g (25%), Schmp. 223–224° (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$  (235.2) Ber. C 56.16 H 5.57 N 17.86 O 6.80 S 13.60

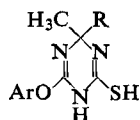
Gef. C 56.76 H 5.61 N 17.68 O 7.06 S 13.43

Mol.-Gew. 229 (osmometr. in Aceton)

SH-Gruppen-Titration: Ber. 14.1%, gef. 13.9%.

Eine Übersicht über weitere hergestellte Dihydrotriazine **28** gibt Tab. 9.

Tab. 9. Dargestellte 1.4-Dihydro-s-triazine **28**



Ar	R	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. S	Gef. S
2.4-( $\text{CH}_3$ ) $_2$ $\text{C}_6\text{H}_3$	$\text{CH}_3$	226–227°	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}$ (263.3)	12.14	11.90
2.4-( $\text{CH}_3$ ) $_2$ $\text{C}_6\text{H}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	237–238°	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OS}$ (277.3)	11.54	11.53
4- $\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	225°	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$ (249.3)	12.84	12.89
4- $\text{CH}_3\text{CO-C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	215–216°	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (277.3)	11.54	11.41
3-Cl- $\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	227–228°	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{OS}$ (269.7)	11.84	12.03

[407/65]