

Ernst Grigat und Rolf Pütter

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

## Umsetzung von Cyansäureestern mit Oximen

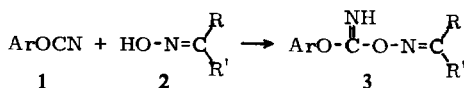
Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Zwischenproduktenabteilung der Farbfabriken Bayer AG, Leverkusen

(Eingegangen am 10. Februar 1966)

Ketoxime, Chinonoxime und Aldoxime setzen sich mit Cyansäure-arylestern<sup>2)</sup> zu *O*-Aroxy-carbimidoxyloximen (**3**, **12**, **17**, **18**) um. Die Ketoxim-Derivate **3** erleiden unter saurer Katalyse Beckmannsche Umlagerung, die Aldoxim-Derivate **18** spalten beim Erwärmen in Nitrile und Carbamidsäureester (**13**) auf.

### 1) Umsetzung von Cyansäureestern mit Ketoximen

Ketoxime (**2**) addieren sich bei Raumtemperatur in leicht exothermer Reaktion an Cyansäure-arylester (**1**)<sup>2,2a)</sup> zu den *O*-Aroxy-carbimidoxyloximen **3**<sup>3)</sup>.



	Ar	R	R'
a	3-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
b	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>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
c	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>

Die Verbindungen **3** sind im allgemeinen stabile, kristalline Substanzen. Ausnahmen sind die im Ar-Rest negativ substituierten Vertreter (z. B. **3** mit Ar = 4-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), die sich bei Raumtemperatur nach einigen Tagen zersetzen. Die mit Cyclohexanonoxim (**2**, R + R' = -[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>-) erhaltenen Verbindungen **3** kristallisieren sehr schlecht und bleiben häufig nach Tagen noch ölig.

Beim Eintragen von **3** in 20-proz. Salzsäure tritt in heftiger exothermer Reaktion Beckmannsche Umlagerung ein. Aus **3a** beispielsweise entstand in vorzüglichen

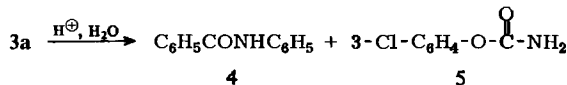
<sup>1)</sup> XII. Mitteil.: E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **99**, 958 (1966).

<sup>2)</sup> E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **97**, 3012 (1964); D. Martin, Chem. Ber. **97**, 2698 (1964).

<sup>2a)</sup> Mit den vereinzelt ebenfalls zugänglichen stabilen Cyansäure-alkylestern, z. B. Cyansäure-[β,β,β-trichlor-äthylester], nehmen die hier mitgeteilten Umsetzungen prinzipiell den gleichen Verlauf.

<sup>3)</sup> Vorläufige Mittel.: E. Grigat und R. Pütter, Nachr. Chem. Techn. **12**, 236 (1965).

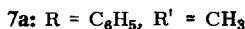
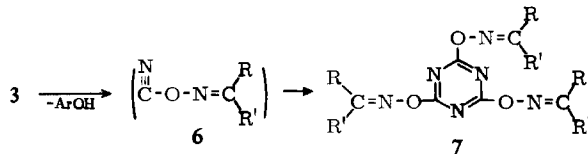
Ausbeuten eine Mischung von Benzanilid und Carbamidsäure-[3-chlor-phenylester]. (Unter gleichen Bedingungen verändert sich Benzophenonoxim nicht.)



Gegen Alkali sind die Verbindungen 3 dagegen weniger empfindlich. 3b beispielsweise überstand kurzes Aufkochen mit 1*n* wäbr. NaOH unzersetzt.

Stereochemische Untersuchungen (*cis-trans*-Isomerie) wurden an den Verbindungen 3 mit  $R \neq R'$  nicht durchgeführt. Erhitzen von 3c mit NaOH führte zu einem Produkt, das zwar noch die gleiche Elementaranalyse, aber ein anderes, wenn auch sehr ähnliches IR-Spektrum aufwies. Es liegt nahe, Ausgangs- und Endprodukt als *cis-trans*-Isomere zu betrachten. Ein Nachweis wurde nicht geführt, und es werden keine Untersuchungen dieser Art folgen.

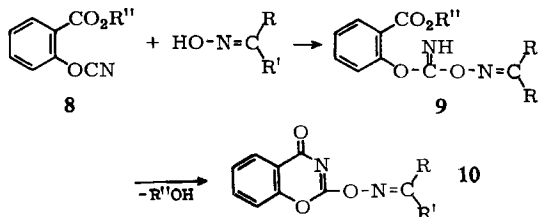
Bei der Herstellung einiger der Verbindungen 3 ließ sich ein Nebenprodukt isolieren, dem auf Grund von Elementaranalyse und Molekulargewicht die Struktur 7 zugeordnet werden kann. Seine Bildung läßt sich durch Abspaltung von ArOH aus 3 und Trimerisation des dabei entstehenden Bruchstückes 6 leicht erklären.



Die Struktur 7 wird bestätigt durch die saure Verseifung von 7a zu etwa 80% Cyanursäure und Acetanilid, dem Produkt der Beckmannschen Umlagerung von Acetophenonoxim. Bei der alkalischen Verseifung erhielten wir Acetophenonoxim zurück.

Bis-ketoxime reagieren unter Zusatz von  $Na_2CO_3$  mit 2 Mol Cyansäure-arylester zu bifunktionellen Verbindungen des Typs 3. Die *O,O'*-Bis-aryloxycarbimidoxy-Verbindungen (Versuchsteil) sind stabil.

Cyansäureester mit *ortho*-ständiger Carbonsäureester-Funktion (8) reagieren im allgemeinen mit nucleophilen Reaktionspartnern zu 4*H*-1,3-Benzoxazinon-(4)-Derivaten 10<sup>4-9,1)</sup>. Aus 2-Cyanato-benzoesäure-methylester (8,  $R'' = CH_3$ ) und



<sup>4)</sup> E. Grigat, R. Pütter, K. Schneider und K. F. Wedemeyer, Chem. Ber. 97, 3036 (1964).

<sup>5)</sup> E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. 97, 3560 (1964).

<sup>6)</sup> E. Grigat, R. Pütter und C. König, Chem. Ber. 98, 144 (1965).

<sup>7)</sup> E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. 98, 1168 (1965).

<sup>8)</sup> E. Grigat, R. Pütter und E. Mühlbauer, Chem. Ber. 98, 3777 (1965).

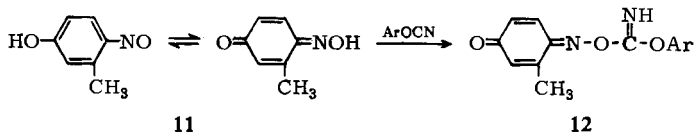
<sup>9)</sup> E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. 98, 2619 (1965).

Acetphenonoxim bildete sich auch hier direkt das Benzoxazinon-Derivat **10**. In anderen Fällen blieb die Reaktion bei Raumtemperatur auf der Stufe **9** stehen (vgl. Tab. 1 im Versuchsteil).

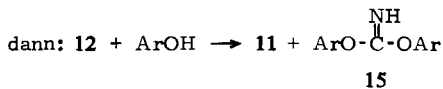
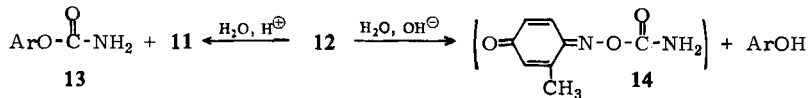
## 2) Umsetzung von Cyansäureestern mit Chinonoximen

### a) Chinonmonoxime (=Nitrosophenole)

Nitrosophenole reagieren mit Arylcyanaten<sup>2a)</sup> glatt zu den *O*-Aroxy-carbimido-yl-chinonoxim-Derivaten **12**. (Alle Versuche wurden mit 4-Nitroso-*m*-kresol (**11**) ausgeführt.) Allerdings ist im Gegensatz zur entsprechenden Umsetzung der Ketoxime hier die Zugabe einer Base, beispielsweise Triäthylamin, notwendig.

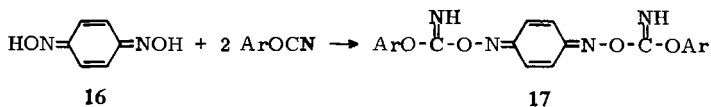


Die Verbindungen **12** sind überraschend haltbar, gelb und kristallin. Bei ihrer sauren Verseifung entsteht eine Mischung von Carbamidsäure-arylester (**13**) und 4-Nitroso-*m*-kresol (**11**). Nach der alkalischen Verseifung wurde neben **11** das Kohlensäure-diester-imid **15** isoliert, dessen Bildung sich aus der Reaktion von primär aus **12** abgespaltenem Phenol mit weiterem **12** erklärt. **14** wurde nicht isoliert, es zerfällt vermutlich unter den Reaktionsbedingungen zu **11**, CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>.



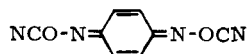
### b) Chinondioxime

*p*-Chinon-dioxim (**16**) addiert in Gegenwart von Base (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) glatt 2 Mol Cyansäure-arylester zu dem bifunktionellen Aroxy-carbimido-yl-chinondioxim **17**.



In diesem Zusammenhang möchten wir auf folgendes hinweisen:

*p*-Chinon-dioxim (**16**) wurde in der gleichen Weise mit ClCN umgesetzt, wie es für Phenole zur Herstellung der Cyansäureester von uns beschrieben ist<sup>10)</sup>. Das dabei entstehende Produkt der vermutlichen nachstehenden Formel ist sehr explosiv. Annähern an eine Flamme,

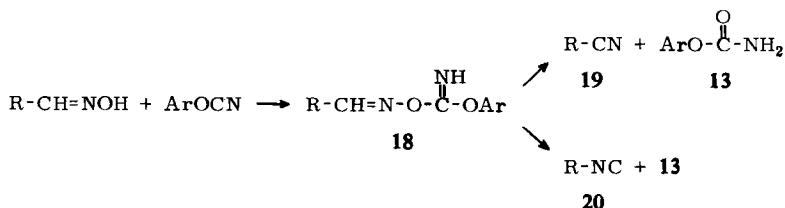


<sup>10)</sup> E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **97**, 3012 (1964).

leichter Schlag mit dem Hammer oder Verreiben mit dem Spatel genügen, um kleinste Mengen mit heftigem Knall explodieren zu lassen. Deshalb wurde das Produkt nicht näher untersucht.

### 3) Umsetzung von Cyansäureestern mit Aldoximen

Auch Aldoxime addieren in Gegenwart von Base ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) glatt 1 Mol Cyansäure-arylester <sup>2a)</sup> unter Bildung der *O*-Aroxy-carbimidoyl-aldoxime **18**.



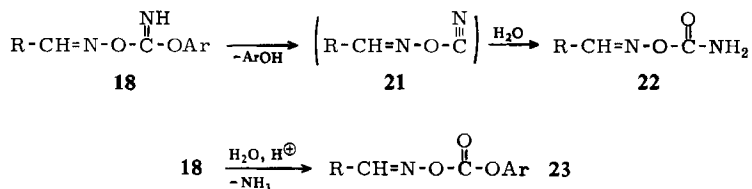
Die Verbindungen **18** sind kristalline Substanzen, die in der Flamme und teils auch schon beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen verpuffen.

Sie zersetzen sich beim Erwärmen in Nitrile (**19**) und Carbamidsäureester (**13**). Elektronenziehende Substituenten am Ar-Rest bewirken häufig schon einen langsamen Zerfall bei Raumtemperatur. Nimmt man die Umsetzung von Aldoximen mit Cyansäure-aryleestern bei erhöhten Temperaturen vor, werden ohne Isolierung von **18** direkt **13** und **19** erhalten<sup>3, 11)</sup>.

Bei stark elektronendrückend substituierten Resten R ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4$ ) entsteht bei der thermischen Zersetzung neben dem Nitril **19** auch das Isonitril **20**. Die Bildung von **20** erfolgt durch eine Beckmannsche Umlagerung der gleichen Art, wie sie von *E. Müller* und *Narr*<sup>12)</sup> bei der Umsetzung von Aldoximen mit Sulfonsäurechloriden beschrieben wurde.

Während wir bei der Herstellung der Ketoxim-Derivate **3**, die vorwiegend in wasserfreiem Medium durchgeführt wird, die Triazin-Derivate **7** als Nebenprodukte beobachteten, entstehen bei der Herstellung der Aldoxim-Derivate **18**, die meist in Gegenwart wäßrigen Alkalis durchgeführt wird, die Verbindungen **22** als Nebenprodukte. Während im erstgenannten Falle die vermutlichen Zwischenprodukte **6** sich durch Trimerisierung stabilisierten, lagern hier die analogen, ebenfalls nicht gefaßten Verbindungen **21** Wasser an.

Mit verd. Salzsäure wurde **18** ( $\text{R} = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) zu **23** ( $\text{R}$  und  $\text{Ar}$  wie bei **18**) verseift.



11) Die Umsetzung von Benzaloxim und 4-Methyl-phenylcyanat zu Benzonitril und Carbamidsäure-[4-methyl-phenylester] wurde vor kurzem auch von *D. Martin* beschrieben (Chem. Ber. **98**, 3286 (1965)).

12) *E. Müller* und *B. Narr*, Z. Naturforsch. **16b**, 845 (1961).

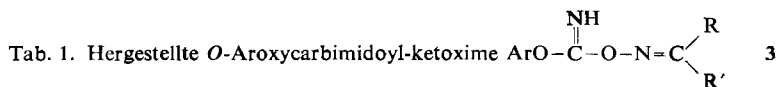
Bis-aldoxime reagieren glatt mit 2 Mol Arylcyanat zu den **18**-analogen bifunktionellen Aroxy-carbimidoyl-aldoximen (s. Versuchsteil).

Für die Anfertigung der Analysen und IR-Spektren sind wir dem *Organisch-Analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG* sehr zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

*O*-[3-Chlor-phenoxy-carbimidoyl]-benzophenoxim (**3a**): 19.7 g (0.10 Mol) *Benzophenoxim* und 15.4 g (0.10 Mol) *3-Chlor-phenylcyanat* werden unter Rühren in 50 ccm Äther zusammengegeben. Unter langsamer Selbsterwärmung (auf 30° in 20 Min.) lösen sich die Komponenten. **3a** fällt aus und wird bei 0° abgesaugt. Ausb. 32 g (91%), Schmp. 88–89.5° (aus Methanol).

$C_{20}H_{15}ClN_2O_2$  (350.8) Ber. C 68.48 H 4.31 Cl 10.11 N 7.98 O 9.12  
Gef. C 68.97 H 4.57 Cl 9.85 N 8.24 O 9.16



Ar	R	R'	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
					Ber. N	Gef. N
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	110°	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (350.8)	7.99	8.03
2-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	102–104°	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (330.4)	8.48	8.34
2.4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ( <b>3b</b> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90–92°	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (344.4)	8.13	8.10
4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	81–82°	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (361.3)	11.63	11.86
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>3c</b> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	88–90°	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (288.7)	9.70	9.74
Cl <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	85°	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (309.6)	9.05	9.24
4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	79–81°	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (237.2)	17.72	17.75
2-CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*)	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (250.3)	11.20	11.04
2-CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	**)	**)	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (290.3)	9.65	9.97
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -		50–51°	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (232.3)	12.06	12.53
Naphthyl-(1)	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	*)	*)	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (282.3)	9.92	10.22
2.4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	*)	*)	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (260.3)	10.76	10.72
Cl <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	*)	*)	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (287.6)	9.74	10.19

\*) Als Öl analysiert (vgl. beschreibenden Teil).

\*\*\*) Ab 120° Veränderung (Cyclisierung zu **10**, R + R' = -[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>-).

*O*-[4-Chlor-phenoxycarbimidoyl]-cyclohexanonoxim (3,  $Ar = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ,  $R + R' = -[\text{CH}_2]_5-$ ): In eine Lösung von 11.3 g (0.10 Mol) Cyclohexanonoxim in 50 ccm Äther gießt man eine Lösung von 15.4 g (0.10 Mol) 4-Chlor-phenylcyanat in 100 ccm Äther. Die Temperatur steigt langsam auf 30° an, nach etwa 30 Min. fällt 3 ( $Ar, R + R'$  wie oben) aus. 18 g erhält man nach Absaugen, weitere 6.7 g nach Einengen des Äthers. Ausb. also 24.7 g (93%), Schmp. 107–109°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_2$  (266.7) Ber. C 58.55 H 5.67 Cl 13.29 N 10.50 O 12.00  
Gef. C 58.89 H 5.70 Cl 13.20 N 10.57 O 12.12

Die kristalline Substanz hat sich nach 14 Tagen bei Raumtemperatur zu einem hochviskosen Öl zersetzt.

Tab. 1 gibt eine Übersicht über weitere analog hergestellte Verbindungen.

*Benzanilid* (4) und *Carbaminsäure*-[3-chlor-phenylester] (5): Verreibt man 7 g (~20 mMol) 3a mit etwa 40 ccm 20-proz. Salzsäure, so tritt heftige Reaktion unter Erwärmung ein. Nach Absaugen, Waschen und Trocknen erhält man 7 g einer Mischung von 4 und 5. (Das IR-Spektrum zeigt eine saubere Addition der Banden beider Substanzen.) Nach fraktionierter Kristallisation aus Äthanol läßt sich das *Benzanilid* rein isolieren (Schmp. 163°, Lit.<sup>13</sup>): 161 bis 163°).

*s*-Triazin-tris-[*O*-acetophenonoxim]-(2.4.6) (7a): In eine Lösung von 13.5 g (0.10 Mol) *Acetophenonoxim* in 50 ccm Äther gibt man bei 0° unter Schütteln 15.3 g (0.10 Mol) 3-Chlor-phenylcyanat. Trotz Kühlung mit Eiswasser steigt die Temperatur auf 30–32° an. Nach Abziehen des Äthers bleibt ein ölig-kristalliner Rückstand, der unter Kühlung mit Eis/Kochsalz mit Äther verrieben und kalt abgesaugt wird. 6 g (37%) 7a erhält man als Nutschrückstand. Schmp. 154–155° (aus Äthanol).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_3$  (480.5) Ber. C 67.48 H 5.03 N 17.49 O 9.99  
Gef. C 67.61 H 5.14 N 17.47 O 10.36  
Mol.-Gew. 474 (osmometr. in Aceton)

#### Verseifung

a) *Sauer*: 4.8 g (10 mMol) 7a werden mit etwa 20 ccm konz. Salzsäure übergossen: Heftige Reaktion unter starker Erwärmung. Nach Erkalten wird die ausgefallene *Cyanursäure* abgesaugt und mit Äthanol ausgekocht. Ausb. 1.05 g (81%), Schmp. >360° (Lit.<sup>13</sup>): >360° (IR-Spektrum stimmt mit dem einer authent. Probe überein). Nach Verdünnen des Filtrats mit Wasser fallen 0.5 g *Acetanilid* aus. Schmp. 114° (Lit.<sup>13</sup>): 114° (IR-Spektrum stimmt mit dem einer authent. Probe überein).

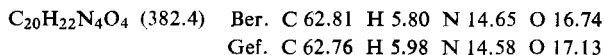
b) *Alkalisch*: 3.0 g (6.25 mMol) 7a werden mit wäbr. Kalilauge und Äthanol übergossen und zum Sieden erhitzt. Nach völliger Lösung wird abgekühlt, mit Wasser verdünnt, mit HCl neutralisiert und mit Na-Acetat abgestumpft. Ein Öl scheidet sich ab, das bald erstarrt. Nach Abpressen auf Ton erhält man 1 g (39%) *Acetophenonoxim*. Schmp. 58–59° (Lit.<sup>13</sup>): 59° (IR-Spektrum stimmt mit dem einer authent. Probe überein).

Tab. 2. Weitere hergestellte *s*-Triazin-Derivate 7

R	R'	Schmp. (Zers.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. N	Gef. N	Mol.-Gew. (osmometr.)
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	158–159°	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (294.3)	28.56	28.09	294; 302 (Aceton)
–[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> –		206–207°	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (414.5)	20.28	19.92	413; 415 (Chloro- form)

<sup>13</sup>) Chemiker-Kalender, Tab. ab S. 160, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956.

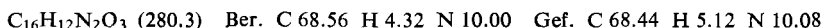
*O,O'*-Bis-[*p*-tolylloxycarbimido]yl]-diacetyldioxim: In eine Lösung von 2.12 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 25 ccm Wasser gibt man 2.32 g (20 mMol) *Diacetyldioxim*, das man durch Zugabe von 65 ccm Aceton löst. (Ein Teil  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fällt wieder aus.) Bei 25° tropft man in diese Mischung eine Lösung von 5.32 g (40 mMol) *4-Methyl-phenylcyanat* in 20 ccm Aceton (Temp.-Anstieg auf 28°). Nach 15 Min. Weiterühren wird das Produkt abgesaugt und gewaschen. Ausb. 6 g (78%) (aus dem Filtrat fallen weitere 0.4 g), Schmp. 137° (Zers.) (aus Methanol).



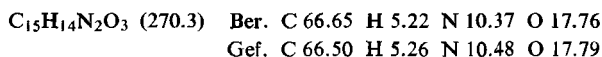
*O,O'*-Bis-[3-chlor-phenyloxycarbimido]yl]-diacetyldioxim: Analog aus *Diacetyldioxim* und *3-Chlor-phenylcyanat*, Schmp. 119° (Zers.) (aus Aceton/Wasser).



*O*-[4*H*-1.3-Benzoxazinon-(4)-yl-(2)]-acetophenoxim (**10**,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R' = \text{CH}_3$ ): In eine Suspension von 17.7 g (0.10 Mol) *2-Cyanato-benzoesäure-methylester* (**8**,  $R' = \text{CH}_3$ ) in 50 ccm Äther gibt man unter Rühren 13.5 g (0.10 Mol) *Acetophenoxim* (exotherme Reaktion). Nach eintägigem Stehenlassen und anschließendem Abziehen des Äthers bleibt ein Öl zurück, das nach einigen Tagen durchkristallisiert. Man preßt auf Ton ab, verreibt mit Cyclohexan und erhält 13 g (46%) des *Benzoxazinons*. Schmp. 137° (aus Äthanol).



*2-Methyl-O*-[4-methyl-phenoxycarbimido]yl]-benzochinon-1-monoxim (**12**,  $\text{Ar} = 4\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$ ): Zu 13.7 g (0.10 Mol) *4-Nitroso-3-methyl-phenol* (**11**) und 1 ccm *Triäthylamin* in 80 ccm Aceton werden 13.3 g (0.10 Mol) *4-Methyl-phenylcyanat* bei Raumtemperatur getropft (Temperaturanstieg auf etwa 30°). Nachdem die Komponenten zunächst in Lösung gehen, fällt nach etwa 1 Stde. **12** ( $\text{Ar} = 4\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$ ) in Form goldgelber Kristalle aus. 17.2 g erhält man durch Absaugen, weitere 7.7 g nach Verdünnen des Filtrats mit Wasser. Ausb. 24.9 g (93%), Schmp. 113–114° (aus Aceton).



#### Verseifung

a) *Sauer*: 3 g (etwa 11 mMol) **12** ( $\text{Ar} = 4\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$ ) werden in 15-proz. *Salzsäure* gerührt. Unter Wärmeentwicklung bildet sich ein dicker Brei, der am nächsten Morgen abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Ausb. 3 g. Das IR-Spektrum zeigt eine saubere Addition der Banden von *4-Nitroso-3-methyl-phenol* (**11**) und *Carbaminsäure*-[4-methyl-phenylester] (**13**,  $\text{Ar} = 4\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$ ). Eine Trennung der beiden Produkte erübrigte sich daher.

b) *Alkalisch*: 3 g (etwa 11 mMol) **12** ( $\text{Ar} = 4\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$ ) werden in 1*n* *NaOH* und wenig Äthanol verrührt. Es tritt Dunkelbraunfärbung und Lösung ein. Nach Stehenlassen über Nacht sind 0.6 g (45%) *Kohlensäure-bis*-[4-methyl-phenylester]-imid (**15**,  $\text{Ar} = 4\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$ ) ausgefallen. (Identifizierung durch IR-Spektren-Vergleich mit authent. Probe.) Nach Neutralisation des Filtrats fallen 1.2 g (80%) *4-Nitroso-3-methyl-phenol* aus. (Identifiziert durch IR-Spektren-Vergleich mit authent. Probe.)

Tab. 3 gibt eine Übersicht über weitere hergestellte *O*-Aroxycarbimido]yl]-chinonoxime.

*O,O'*-Bis-[2.4-dimethyl-phenoxycarbimido]yl]-*p*-benzochinon-dioxim (**17**,  $\text{Ar} = 2.4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ): In eine Mischung von 15 ccm Wasser, 50 ccm Aceton, 1.06 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1.38 g (10 mMol) *Benzochinon*-(1.4)-dioxim (**16**) (auf 1.82 g Kaolin adsorbiert) tropft man bei 25–30° eine Lösung von 2.94 g (20 mMol) *2.4-Dimethyl-phenylcyanat* in 20 ccm Aceton (Farbänderung von Gelb nach Braun). Nach 15 Min. Weiterühren wird das ausgefallene

Tab. 3. Weitere *O*-Aroxy-carbimido-yl-chinonoxime  $\left( \text{O}=\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH} \right)_x \text{Ar}$  12

Ar	x	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. N	Gef. N	Mol.-Gew. (osmometr. in Aceton)
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	109–110°	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (290.7)	9.64	10.13	286; 286
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	121°	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (256.3)	10.93	10.95	—
2-CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	110–112°	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (314.3)	8.91	9.10	310; 312
Cl <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub>	1	127°	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (311.6)	8.99	8.93	309; 312
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	150° (Zers.)	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (434.4)	12.90	12.78	—

Produkt zusammen mit dem Kaolin abgesaugt, durch Aufnehmen in 150 ccm siedendem Methanol davon getrennt und aus der Lösung mit Wasser gefällt. Ausb. 4 g (92%), Schmp. 109° (Zers.).

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (432.5) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.96 O 14.80  
Gef. C 66.67 H 5.62 N 12.98 O 14.83

4-Chlor-*O*-[2,4-dimethyl-phenylcarbimido-yl]-benzaldoxim (**18**, *R* = 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *Ar* = 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) und dessen Zersetzung in 4-Chlor-benzonitril (**19**, *R* = 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) und Carbamidsäure-[2,4-dimethyl-phenylester] (**13**, *Ar* = 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>): In eine Lösung von 21.2 g (0.20 Mol) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 200 ccm Wasser und 50 ccm Aceton trägt man bei Raumtemperatur zunächst 31 g (0.2 Mol) 4-Chlor-benzaldoxim, dann eine Lösung von 29.4 g (0.20 Mol) 2,4-Dimethyl-phenylcyanat in 50 ccm Aceton ein. Bei der exothermen Reaktion geht das Aldoxim in Lösung, das Aroxy-carbimido-yl-aldoxim **18** fällt aus. Ausb. 55.3 g (91%), Schmp. unter Verpuffung bei 90°.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (302.8) Ber. C 63.48 H 5.00 Cl 11.71 N 9.25 O 10.57  
Gef. C 63.46 H 5.41 Cl 12.10 N 9.46 O 11.15

Eine Probe der Substanz wurde in Toluol kurz zum Sieden erhitzt; es fällt der Carbamidsäure-[2,4-dimethyl-phenylester] aus (Schmp. 158°, IR-Spektrum übereinstimmend mit dem einer authent. Probe). Nach dessen Absaugen und Einengen des Filtrats bleibt 4-Chlor-benzonitril zurück (Schmp. 90°, IR-Spektrum übereinstimmend mit authent. Probe).

Anmerkung: Analog wurden Benzaldoxim, 4-Methyl-benzaldoxim, 4-Methoxy-benzaldoxim, 2-Chlor-benzaldoxim und 2,6-Dichlor-benzaldoxim in die entsprechenden Nitrile übergeführt. Hierbei wurden folgende Cyansäureester ROCN verwendet: *R* = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Naphthyl-(1).

Tab. 4 gibt eine Übersicht über weitere hergestellte *O*-Aroxy-carbimido-yl-aldoxime **18**.

*O*,*O*'-Bis-phenoxy-carbimido-yl-glyoxim wurde gleichartig aus Glyoxim und 2 Mol Phenylcyanat erhalten. Zers.-P. 77°.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (326.3) Ber. C 58.89 H 4.32 O 19.61 Gef. C 58.58 H 4.69 O 20.42

4-Dimethylamino-benzonitril (**19**, *R* = 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) und 4-Dimethylamino-benzoisonitril (**20**, *R* = 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) über 4-Dimethylamino-*O*-[4-methyl-phenoxy-carbimido-yl]-



Tab. 4. Weitere hergestellte *O*-Aroxy-carbimidoyl-aldoxime  $R-CH=N-O-\overset{NH}{\parallel}C-OAr$  18

Ar	R	Zers.-P. *)	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>	82°	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (268.3)	10.44	10.20
2.4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	74°	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (282.3)	9.92	9.80
Cl <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	83°	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (325.6)	8.60	8.73
2.4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75°	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (298.3)	9.39	9.46
4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	77°	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (315.3)	13.33	13.27
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80°	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (304.7)	9.19	9.36
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	88-90°	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (309.2)	9.06	8.95
4-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	73°	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (288.7)	9.70	9.90
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	76°	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (274.7)	10.20	10.45
4-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	83°	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (297.4)	14.13	14.01

\*) Die Substanzen verpuffen teilweise beim Schmelzen.

*benzaldoxim* (18,  $R = 4-(CH_3)_2N-C_6H_4$ ,  $Ar = 4-H_3C-C_6H_4$ ): Man legt 10.6 g (0.10 Mol)  $Na_2CO_3$  und 16.4 g (0.10 Mol) *4-Dimethylamino-benzaldoxim* in 100 ccm Wasser und 25 ccm Aceton vor. Das Oxim löst sich nur teilweise. Bei 10-17° wird eine Lösung von 13.3 g (0.10 Mol) *4-Methyl-phenylcyanat* in Aceton eingetropft (schwach exotherme Reaktion). Nach 1 stdg. Weiterrühren bei 20° wird das ausgefallene rohe *O*-Aroxy-carbimidoyl-aldoxim 18 abgesaugt (30 g). Eine Probe wird nach Trocknen aus Äther umkristallisiert. Schmp. 83° (Zers.).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (297.4) Ber. C 68.66 H 6.44 N 14.13 O 10.74  
Gef. C 69.14 H 6.67 N 14.01 O 10.78

Beim Erwärmen der Hauptmenge in Methanol zersetzt sich die Substanz unter Auftreten von starkem Isonitrilgeruch. Nach Abziehen des Methanols bleibt ein dunkler, öligler Rückstand, der mit Kristallen durchsetzt ist. Man saugt ab und erhält nach Waschen mit Toluol 7.2 g (48%) *Carbaminsäure-[4-methyl-phenylester]* (13,  $Ar = 4-H_3C-C_6H_4$ ) (identifiziert durch IR-Spektren-Vergleich mit authent. Probe). Das Filtrat wird mit dem Waschtoluol vereinigt, das Toluol abgezogen. Das zurückbleibende ölig-kristalline Produkt behandelt man kalt mit Petroläther, wobei 10 g ungelöst bleiben. Aus der Petrolätherlösung gewinnt man nach Einengen 5.7 g einer zunächst öligen, dann kristallisierenden Mischung von *Nitril* und *Isonitril* (identifiziert durch IR-Spektren-Vergleich; scharfe Banden bei 4.5 und 4.7 μ). Nach erneuter Extraktion der zurückgebliebenen 10 g mit warmem Ligroin erhält man weitere 5 g der gleichen Mischung. Ausb. 10.7 g (73%) Mischung. Analyse der Mischung der summenformelgleichen Substanzen:

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (146.2) Ber. C 73.94 H 6.90 N 19.16  
Gef. C 74.04 H 7.22 N 18.74

Das Gaschromatogramm (5% Siliconöl P 300 auf Teflonpulver; Temp.: 100–240° (10°/Min.); Säule 4 mm lichte Weite, 2 m lang; Geschwindigkeit: 90 ccm/Min.) zeigt, daß Nitril und Isonitril im Verhältnis 65 : 35 vorhanden sind.

*Anmerkung:* Auch bei der Überführung von 4-Methoxy-benzaldoxim in 4-Methoxy-benzonitril entstand 4-Methoxy-benzoisonitril als Nebenprodukt, am Geruch erkennbar, aber nicht in nennenswerten Mengen isolierbar.

4-Chlor-O-carbamoyl-benzaldoxim (22,  $R = 4\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$ ) neben 4-Chlor-O-phenoxy-carbimido-yl-benzaldoxim (18,  $R = 4\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ): 2.65 g (~25 mMol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 3.87 g (25 mMol) 4-Chlor-benzaldoxim werden in 50 ccm Wasser und 20 ccm Aceton vorgelegt. Bei –5 bis 0° wird eine Lösung von 3 g (25 mMol) Phenylcyanat in 10 ccm Aceton zuge tropft, 15 Min. nachgerührt und das Ausgefällene abgesaugt: 6.2 g. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther erhält man 3.5 g (51%) reines Phenoxy-carbimido-ylloxim 18 (R, Ar wie oben) vom Schmp. 76° (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_2$  (274.7) Ber. C 61.21 H 4.04 Cl 12.91 N 10.19 O 11.65  
Gef. C 61.04 H 4.08 Cl 12.90 N 10.20 O 11.95

Nach Abziehen des Äthers der Mutterlauge bleiben 2.2 g eines Öls zurück, das langsam durchkristallisiert. Nach Verrühren mit Toluol und Umkristallisieren aus Äthanol erhält man das Carbamoyloxim 22 (R, Ar wie oben) vom Schmp. 158° (Zers.).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_2$  (198.6) Ber. C 48.38 H 3.55 Cl 17.85 N 14.11 O 16.11  
Gef. C 48.51 H 3.64 Cl 17.50 N 14.16 O 16.39

Eine Übersicht über weitere analog entstandene O-Carbamoyl-oxime 22 gibt Tab. 5.

Tab. 5. Weitere hergestellte O-Carbamoyl-oxime  $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$  22

R	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. N	Gef. N
$\text{C}_6\text{H}_5$	127°	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (164.1)	17.07	16.92
2.4.6- $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2$	163–164°	$\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$ (267.5)	10.47	10.26

4-Chlor-O-phenoxy-carbonyl-benzaldoxim (23,  $R = 4\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ): 1.0 g (~3.6 mMol) 4-Chlor-O-phenoxy-carbimido-yl-benzaldoxim (18,  $R = 4\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) wird in etwa 20 ccm 10-proz. Salzsäure eingetragen. Es tritt eine sichtbare Veränderung der Kristalle ein. Nach 15 Min. wird das ausgefallene Phenoxy-carbonyloxim 23 abgesaugt. Ausb. nach Neutralwaschen aus Äthanol 0.4 g (40%), Schmp. 108°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClNO}_3$  (275.7) Ber. C 60.99 H 3.65 Cl 12.86 N 5.10 O 17.41  
Gef. C 60.66 H 3.78 Cl 12.50 N 5.44 O 17.36

*Anmerkung:* Analog wurde 4-Chlor-O-[4-chlor-phenoxy-carbonyl]-benzaldoxim (23,  $R = \text{Ar} = 4\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$ ) aus der entsprechenden Imino-Verbindung 18 erhalten. Schmp. 142° (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_3$  (310.1) Ber. C 54.23 H 2.93 Cl 22.86 N 4.52 O 15.47  
Gef. C 54.30 H 3.33 Cl 22.15 N 5.03 O 15.07