

Dieter Martin und Alfons Weise¹⁾Cyansäureester, XIII²⁾**Umsetzung elektrophiler Reagenzien mit Cyansäure-arylestern³⁾**

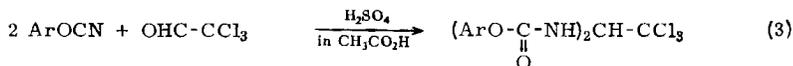
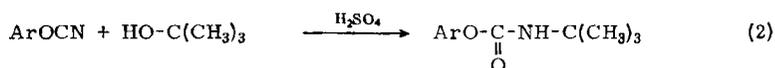
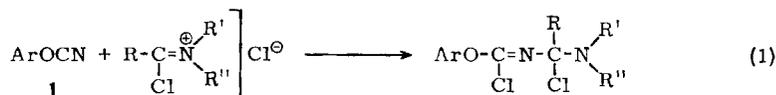
Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 5. Juni 1967)

Durch Halogene werden Arylcyanate in teilhalogenierte Cyanursäure-triarylester übergeführt. Alkylierungsversuche an Arylcyanaten mit Triäthylxonium-tetrafluorborat erbringen als definierte Produkte lediglich Äthyl-aryl-äther; Aryloxy-nitrilium-tetrafluorborate konnten nicht isoliert werden. Mit *N*-Phenyl-benzonitrilium-hexachlorostannat werden 4-Aryloxy-2-phenyl-chinazoline (**8**) und mit Benzoylchlorid/SbCl₅ 4,6-Diaryloxy-2-phenyl-3,5-diazapyrylium-hexachloroantimonate (**10**) gebildet. Halogenwasserstoffsäuren werden von Arylcyanaten zu Halogenformimidium-arylester-halogeniden (**13**) aufgenommen, und mit Schwefeltrioxid entstehen 4,6-Diaryloxy-1,2,3,5-oxathiadiazin-2,2-dioxide (**14**).

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Chemie der Cyansäureester⁴⁾ interessierte die Reaktionsfähigkeit der Arylcyanate gegenüber elektrophilen Verbindungen.

Bisher ist bekannt, daß Arylcyanate (**1**) nicht mit Alkylhalogeniden, Sulfonsäureestern, Dialkylsulfaten und „einfachen“ Acylierungsmitteln reagieren⁵⁾, daß aber Säureamid-chloride addiert werden⁵⁾ (Gl. 1) und Alkylierungen mit tert.-Butylalkohol oder Chloral in konz. Schwefelsäure möglich sind⁶⁾ (Gl. 2 und 3).

1) Teil der Dissertat. *A. Weise*, Humboldt-Univ. Berlin 1967.2) XII. Mittel.: *D. Martin* und *A. Weise*, Liebigs Ann. Chem. **702**, 86 (1967).3) l. c.⁴⁾, und zwar S. 135; *D. Martin*, Angew. Chem. **77**, 1033 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 985 (1965); *D. Martin* und *A. Weise*, Chem. Ber. **100**, 3747 (1967), nachstehend.4) Zusammenfassung: *D. Martin*, Z. Chem. **7**, 123 (1967).5) *E. Grigat* und *R. Pütter*, Angew. Chem. **79**, 219 (1967), und zwar S. 230; Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 206 (1967).6) Privatmitteil. von *Dr. E. Grochowski*, Institut für Organische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Warschau.

Wir haben vor allem Umsetzungen von **1** mit starken Elektrophilen geprüft, deren Einwirkung auf Nitrile zu definierten Produkten führt.

Da Arylcyanate in ihrer Reaktivität gegenüber nucleophilen Verbindungen den Halogencyananen näher stehen als den Nitrilen⁴⁾ ist zu folgern, daß die Aryloxygruppe einen Elektronenzug auf die Nitrilgruppe ausübt. Damit stellt sich die Frage, ob der Elektronenmangel an der Cyanat-Nitrilgruppe im Vergleich zu normalen Nitrilen auch in einer schwächeren Reaktivität gegenüber Elektrophilen zum Ausdruck kommt, oder ob die Elektronendichte am O-Atom eine Nitrilium-Kation-Struktur stabilisieren hilft, wenn diese durch Angriff eines Elektrophils am Cyanat-N-Atom erzeugt wird. Als elektronenreiche Stellen des Arylcyanat-Moleküls⁷⁾ bieten sich einem elektrophilen Angriff außerdem das Sauerstoffatom und der Benzolkern für Konkurrenzreaktionen an.

Es sei an dieser Stelle bereits erwähnt, daß bei allen Umsetzungen von **1** im sauren Medium die Trimerisierung zu Cyanursäure-triarylestern (**2**) als Ausweichreaktion abläuft, wenn der Angriff des Elektrophils zu langsam erfolgt.



A. Halogenierungen

Halogene können Arylcyanate (**1**) nur am aromatischen Kern angreifen. Sie sind daher geeignet um festzustellen, inwieweit der Benzolkern in **1**, verglichen mit Phenoläthern, noch der elektrophilen aromatischen Substitution zugänglich ist. Wir fanden, daß sich bei Raumtemp. Phenyl- und *p*-Tolylcyanat in Tetrachlorkohlenstoff mit äquimolaren Mengen Chlor, Brom und HOCl nicht umsetzen. Eine deutliche Reaktion setzt erst oberhalb 40–50° ein, oder wenn das Halogenierungsmittel bei Raumtemp. im Überschuß angeboten wird. Der durch die Kernhalogenierung freigesetzte Halogenwasserstoff katalysiert dann allerdings die Trimerisierung, besonders bei höheren Temperaturen. Man isoliert nach vollständigem Verbrauch der Cyanate teilchlorierte Trimerisate, deren Halogengehalt je nach Reaktionstemperatur zwischen 0.5 und 3 Mol pro Mol **2** schwankt. Wieviel Halogen erst nach der Trimerisierung eingeführt wird, ist nicht zu entscheiden. Bei niederen Temperaturen (um 40°) fallen zum Teil Bis-halogenwasserstoff-Addukte (s. Abschnitt D) von **1** mit aus.

p- und *o*-Methoxy-phenylcyanat reagieren mit Chlor und Brom in CCl₄-Lösung schon bei Raumtemperatur. Es ist aber auch hier nicht möglich, die Trimerisierung und Bis-halogenwasserstoff-Adduktbildung zu unterbinden und ein halogeniertes Methoxy-phenylcyanat zu gewinnen.

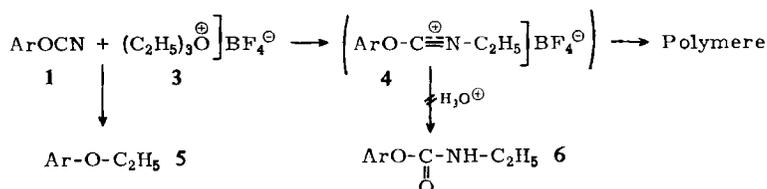
In den Arylcyanaten ist also der (substituierte) Benzolkern etwas weniger reaktiv als in vergleichbaren aromatischen Äthern. Mit Ausnahme der Halogenierung war bei allen nachfolgend beschriebenen Reaktionen mit Elektrophilen niemals Kernsubstitution zu beobachten.

⁷⁾ Elektronendichteberechnungen nach der LCAO-MO-Methode, I. c.⁴⁾

B. Versuche zur Herstellung eines *N*-Äthyl- bzw. *N*-Phenyl-aryloxynitrilium-tetrafluoroborats

Triäthylxonium-tetrafluorborat (3) alkyliert Nitrile unter relativ milden Bedingungen zu Nitriliumsalzen⁸⁾. Es kann praktisch als Testreagenz für die Überführbarkeit einer Cyangruppe in die Nitrilium-Struktur dienen. Bemerkenswerterweise verlangen Phenyl- und *p*-Tolylcyanat drastischere Bedingungen zur Umsetzung mit 3 als Nitrile. Erst nach etwa 3–4stdg. Erwärmen auf 50° verschwindet der charakteristische Cyanatgeruch. Die IR-Spektren der braunen Reaktionsgemische zeigen keine Absorption im Dreifachbindungsbereich. Dafür treten neue Banden zwischen 1645 und 1660/cm auf.

Die hydrolytische Aufarbeitung ergibt nicht die aus den Aryloxynitrilium-Salzen 4 abzuleitenden *N*-Äthyl-carbamidsäure-arylester (6), sondern nur polymere Produkte, Phenetole 5 (5–20%) und Phenole, die vermutlich aus den Polymeren durch Hydrolyse freigesetzt werden.



Das polymere Material fällt von Ansatz zu Ansatz verschieden aus, von öligler Konsistenz bis zu unschmelzbaren amorphen Feststoffen, und ist bei weitem das Hauptprodukt. Wir vermuten, daß die Nitriliumsalze zwar primär entstehen, aber sofort unter Substitution am aromatischen Kern abreagieren.

Die Phenetole 5 sind auch vor der Hydrolyse durch Ätherextraktion zu erhalten und müssen daher durch direkten Angriff des Äthyl-Kations am Cyanat-O-Atom entstanden sein.

Aus diesen Beobachtungen ist zu schließen, daß Aryloxynitrilium-Salze 4 oberhalb der für ihre Bildung notwendigen Temperatur von 40° nicht existent sind. Dieser Befund wird durch weitere Versuche mit Aryldiazonium-Salzen gestützt. Nach Meerwein^{8,9)} arylieren Diazonium-tetrafluorborate Nitrile bei 40–80° glatt zu *N*-Arylnitriliumsalzen (4, Ar statt C₂H₅), die mit einem weiteren Mol Nitril zu Chinazolinen cyclisieren. In Gegenwart von Arylcyanaten entbinden Benzol- und *p*-Nitro-benzoldiazonium-tetrafluorborat erst oberhalb 80° Stickstoff. Die autokatalytische exotherme Reaktion führt nur zu braunschwarzen Harzen und etwas 2. Sie läßt sich auch durch Zusatz verschiedener inerte Lösungsmittel (Nitromethan, Chloroform, Äthylenchlorid) nicht in Richtung definierter Produkte steuern.

C. Umsetzung mit Acylium-Verbindungen

Acylhalogenide können durch Zusatz geeigneter Lewis-Säuren so weit aktiviert werden, daß sie sich an das N-Atom der Arylcyanate anlagern. So ist die von Meerwein beschriebene Chinazolinsynthese⁹⁾ aus *N*-Phenyl-benzonitrilium-hexachlorostannat (7)

⁸⁾ H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch und J. Spille, Chem. Ber. **89**, 209 (1956).

⁹⁾ H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch und J. Nentwig, Chem. Ber. **89**, 224 (1956).

besser als mit einem sp-hybridisierten in mesomere Wechselwirkung treten. Damit wird das N-Atom in der Imidiumgruppe von **13a** basischer als im entsprechenden Acetonitril-Derivat, so daß die H-Brückenbindung zum Chlorid-Ion und dadurch die Abgangstendenz der Protonen abnehmen.

Das Chlorformimidium-phenylester-hexachloroantimonat (**13c**), das erwartungsgemäß noch viel stabiler als **13a, b** ist, läßt sich erhalten, wenn während des HCl-Einleitens in die Phenylcyanat/Methylenchlorid-Lösung gleichzeitig eine äquimolare Menge SbCl₅ zugetropft wird, wobei der Chlorwasserstoff aber stets einen Vorlauf haben muß. **13c** fällt in Form gelber, analysenreiner Blättchen aus, die einen relativ scharfen Schmp. von 163–168° haben.

Die zweifelsfreie strukturelle Sicherung von **13** ergibt sich aus ihren IR-Spektren, die aus Nujol- und Hexachlorbutadien-Verreibungen zwischen KBr-Scheiben aufgenommen wurden. Die Bandenzuordnung zwischen 3400 und 1000/cm (s. Tab. 1) ist in Anlehnung an die ausführlichen IR-Analysen von Halogenformimidium-Kationen aus Cyanamiden¹¹⁾, Acetonitril¹²⁾, Rhodaniden¹³⁾, Halogencyanen¹⁴⁾ und Blausäure¹⁵⁾ leicht zu treffen. Besonders charakteristisch ist die durch H-Brückenbindung mit dem Halogenid-Ion erzwungene langwellige ν_{N-H}-Absorption in den Spektren von **13a** und **13b**. Mit dem SbCl₆[⊖]-Gegen-Ion nimmt sie wieder ihre „normale“ Lage ein¹⁵⁾.

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen von Halogenformimidium-arylester-Salzen (**13a–c**)

Zuordnung	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}(\text{Cl})=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2 \left] \text{Cl}^{\ominus \text{a)}} \right.$ 13a	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}(\text{Br})=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2 \left] \text{Br}^{\ominus \text{b)}} \right.$ 13b	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}(\text{Cl})=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2 \left] \text{SbCl}_6^{\ominus \text{b)}} \right.$ 13c
νNH ₂	3195 s 3050–2600 st	3000–2700 st	3349 st ^{c)} 3313 st 3205 st 3146 st
νC=N/δNH ₂	1665–1670 sst 1560 m	1635–1642 sst 1538 m	1665 st 1538 st
νO–C–N (Gerüst)	1346–1352 st	1331 st	1372 st
νC–O–C	1196 st 1180 m	1193 st 1177 m	1182 st 1170 st

a) In Triphen. b) In Nujol. Gerät: UR 10 (VEB Carl Zeiß, Jena). c) Bandenlage in cm⁻¹, Intensitäten: s= schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark.

E. 4.6-Diaryloxy-1.2.3.5-oxathiadiazin-2.2-dioxide

Wie Nitrile^{16,17)} lagern Arylcyanate Schwefeltrioxid im Molverhältnis 2:1 an. Die in Chloroform- oder Methylenchlorid-Lösung hergestellten 4.6-Diaryloxy-1.2.3.5-

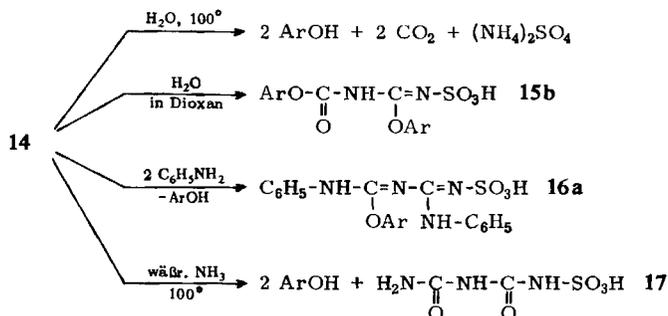
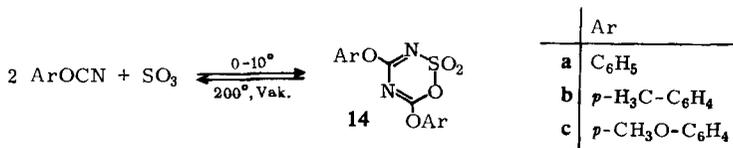
14) E. Allenstein und A. Schmidt, Chem. Ber. **97**, 1286 (1964).

15) E. Allenstein und A. Schmidt, Chem. Ber. **97**, 1863 (1964).

16) H. Weidinger und J. Kranz, Chem. Ber. **96**, 2070 (1963).

17) J. I. Jones, Chem. Commun. **1967**, 128.

oxathiadiazin-2,2-dioxide (**14**) sind bei Raumtemp. stabile Substanzen. Durch Erhitzen auf etwa 200° im Wasserstrahlvakuum lassen sie sich sauber in die Ausgangskomponenten zurückspalten.



Nucleophile \u00f6ffnen den Oxathiadiazin-Ring am C-Atom 6: Siedendes Wasser zerlegt **14a**–**c** in Phenole, Ammoniak und Schwefels\u00e4ure. Unter milderer Bedingungen sind auch Zwischenstufen fa\u00dfbar; z. B. entsteht **15b** beim Umkristallisieren von **14b** aus w\u00e4\u00dfr. Dioxan. Anilin wird in Benzol zu **16a** addiert und mit Ammoniak gehen **14a**–**c** in siedender w\u00e4\u00dfr. L\u00f6sung in Biuret-sulfons\u00e4ure (**17**) \u00fcber.

Herrn Prof. Dr. A. Rieche danken wir f\u00fcr die F\u00f6rderung dieser Arbeit, Herrn Dr. P. Reich f\u00fcr die Aufnahme der IR-Spektren und Fr\u00e4ulein I. Sperling f\u00fcr geschickte experimentelle Mitarbeit. Herrn Doz. Dr. E. Allenstein, Stuttgart, sind wir f\u00fcr wertvolle Hinweise zu Dank verpflichtet.

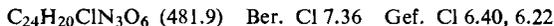
Beschreibung der Versuche

1. *Chlorierung von p-Tolylecyanat*: Ein lebhafter Strom getrockneten *Chlors* wird bei Raumtemp. durch die L\u00f6sung von 5,00 g (37,5 mMol) *p-Tolylecyanat* in 50 ccm absol. CCl₄ geleitet. Die dabei entstehende F\u00e4llung von 0,70 g (10%) *Bis-chlorwasserstoff-Addukt* des *p-Tolylecyanats* identifiziert man durch Hydrolyse zum Carbamids\u00e4ure-*p*-tolylester (Schmp. 160°, Misch-Schmp. mit authent. Probe ohne Depression). Der Eindampf-r\u00fcckstand der CCl₄-L\u00f6sung wird aus w\u00e4\u00dfr. Dioxan umkristallisiert: 3,8 g (ca. 65%) farblose Nadeln vom Schmp. 205–208°. Die Chlorbestimmung zeigt einen etwas h\u00f6her als *dichlorierten Cyanurs\u00e4ure-tri-p-tolylester* an.



2. *Chlorierung von p-Methoxy-phenylcyanat*: Zu einer frisch bereiteten L\u00f6sung von 3,19 g (45 mMol) *Chlor* in 50 ccm absol. CCl₄ tropft man unter Eisk\u00fchlung und R\u00fchren die L\u00f6sung von 6,00 g (40,3 mMol) *p-Methoxy-phenylcyanat* in 20 ccm absol. CCl₄. Nach 1 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird i. Vak. eingeeengt und der R\u00fcckstand aus w\u00e4\u00dfr. Dioxan umkristal-

liert: 4.8 g (ca. 74%) farblose Nadeln vom Schmp. 222–224°. Die Chlorbestimmung spricht für einen etwas weniger als *monochlorierten Cyanursäure-tris-[p-methoxy-phenylester]*.



Analog verlaufen die Umsetzungen von *Phenyl-, p-Tolyl- und p-Methoxy-phenylcyanat* mit *Brom*, wenn man die Reaktionstemp. jeweils 20–30° höher wählt.

Die Cyanursäureester-Struktur wurde in allen Fällen durch IR-Spektrenvergleich mit den chlorfreien Verbindungen sichergestellt: $\nu_{\text{s-Triazin}}$: 1565–1575, 1367/cm (K.Br).

3. *Umsetzung von Arylcyanaten mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat (3)*: Die Mischung aus 9.50 g (50 mMol) frisch hergestelltem **3**¹⁸⁾ und 50 mMol *Arylcyanat* wird unter Feuchtigkeitsausschluß auf 40–50° erwärmt, bis der Cyanatgeruch verschwunden ist (ca. 4 Stdn.). Nach dem Abkühlen wird dreimal mit je 50 ccm absol. Äther oder CCl₄ durchgeschüttelt. Dabei bleibt ein überwiegend zäher, amorpher, braunfarbener Niederschlag ungelöst, der mit 100 ccm 2*n* HCl 1 Stde. zum Sieden erhitzt wird. Aus der salzsauren wäßr. Phase werden mit Äther die während der Hydrolyse entstandenen *Phenole* (ca. 30%) extrahiert. Aus der vom Polymeren abgetrennten inerten Phase isoliert man nach dem Ausschütteln mit 2*n* NaOH und Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen die *Phenetole 5*. Sie werden durch gaschromatographischen Vergleich mit authent. Material identifiziert (Gaschromatograph Giede, 1.2 m, Apiezon L auf Kieselgur, 120–160°, 90–110 ccm H₂/Min.). Durchschnittliche Ausbeuten an **5**: Ar = C₆H₅: 15–20%, *p*-H₃C–C₆H₄: 5–10%, *o*-CH₃O–C₆H₄: ca. 20%, *p*-CH₃O–C₆H₄: ca. 15%.

4. *4-Aryloxy-2-phenyl-chinazoline (8a–d)*: Zur Lösung von 5.40 g (25 mMol) *N-Phenylbenzimidchlorid*¹⁹⁾ in 30 ccm absol. Äthylchlorid gibt man 3.25 g (12.5 mMol) SnCl₄ und tropft nach Beendigung der Komplexsalzbildung unter Rühren eine Lösung von 25 mMol *Arylcyanat* in 10 ccm absol. Äthylchlorid zu. Die Mischung kommt dabei zum Sieden. Anschließend erhitzt man noch 1 Stde. unter Rückfluß, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und behandelt den Rückstand mit 5*n* NaOH. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Analog wird mit Nitrobenzol als Lösungsmittel verfahren, außer daß nach dem Vereinigen der Komponenten 2 Stdn. auf 150° erwärmt wird. Die Chinazoline **8a–d** kristallisieren in Form langer, farbloser Nadeln. Ausb. und Charakteristika s. Tab. 2.

Tab. 2. Dargestellte 4-Aryloxy-2-phenyl-chinazoline (**8a–d**)

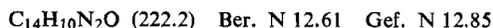
-2-phenyl- chinazolin	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			
				C	H	N	Cl
4-[<i>p</i> -Methoxy- phenoxy]- (8a)	88 ^{a)}	132–133°	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₂ (328.4)	Ber. 76.80 Gef. 76.60	4.91 4.91	8.53 8.99	
4-[<i>p</i> -Chlor- phenoxy]- (8b)	53 ^{a)}	170°	C ₂₀ H ₁₃ ClN ₂ O (332.8)	Ber. 72.17 Gef. 72.08	3.94 4.01	8.42 8.29	10.66 11.01
4-Phenoxy- (8c)	44 ^{a)} , 68 ^{b)}	122°	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O (298.3)	Ber. 80.52 Gef. 80.62	4.73 4.78	9.39 9.21	
4-[<i>p</i> -Nitro- phenoxy]- (8d)	22 ^{b)}	223–225°	C ₂₀ H ₁₃ N ₃ O ₃ (343.3)	Ber. 69.97 Gef. 70.25	3.82 3.63	12.24 12.23	

a) Bei 80° in Äthylchlorid. b) Bei 150° in Nitrobenzol.

18) H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil und G. Willfang, J. prakt. Chem. [2] **154**, 83 (1939).

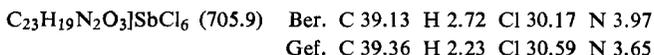
19) J. v. Braun und W. Pinkernelle, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1218 (1934).

5. *4-Hydroxy-2-phenyl-chinazolin* (9): 10 mMol **8a**—**d** läßt man 3 Stdn. in 50 ccm einer 10proz. Lösung von *NaOH* in Äthanol/Wasser (3:1) unter Rückfluß sieden, setzt vor dem Abkühlen noch 10 ccm Wasser hinzu und saugt nach Erkalten von durchschnittlich 1.90 g (86%) **9** ab. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 242—244°²⁰⁾.

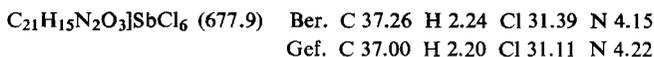


6. *4,6-Di-p-tolyloxy-2-phenyl-3,5-diaza-pyrylium-hexachloroantimonat* (**10c**): Zur Lösung von 4.52 g (34.0 mMol) *p-Tolylcyanat* und 2.45 g (17.5 mMol) *Benzoylchlorid* in 40 ccm absol. CH_2Cl_2 läßt man unter Rühren und Eiskühlung die Lösung von 5.25 g (17.5 mMol) *SbCl}_5* in 10 ccm absol. CH_2Cl_2 tropfen. Man läßt 4 Stdn. bei Raumtemp. stehen, wobei sich **10c** in Form gelber würfelförmiger Kristalle abscheidet: 11.2 g (91%). Man kristallisiert vorsichtig aus Äthylenchlorid um, Schmp. 181—184° (Zers.).

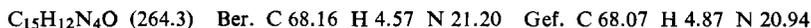
IR (CH_2Cl_2): $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1653/cm, keine Carbonyl- und Nitril-Absorption.



Analog erhält man *4,6-Diphenoxy-2-phenyl-3,5-diaza-pyrylium-hexachloroantimonat* (**10b**) in 55- bis 70proz. Ausb. aus *Benzoylchlorid*, *SbCl}_5* und *Phenylcyanat* in Methylenchlorid/ CCl_4 (1:1) als Lösungsmittel: gelbe Nadeln aus Äthylenchlorid/ CCl_4 , Schmp. 173—176° (Zers.).

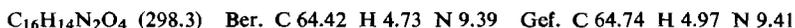


7. *4-Amino-6-phenoxy-2-phenyl-s-triazin* (**11b**): 1.50 g (2.24 mMol) **10b** werden mit einer Mischung aus 15 ccm Äthanol und 5 ccm konz. *Ammoniak* verrührt. Nach kurzem Stehenlassen saugt man ab und fällt aus dem Filtrat mit verd. Kalilauge 0.15 g (25%) **11b**. Farblose Nadeln vom Schmp. 181—183°²¹⁾.



8. *N^ω-Benzoyl-allophansäure-p-tolyloxyester* (**12c**): 2.12 g (3.0 mMol) **10c** übergießt man mit 10 ccm feuchtem Aceton, worin es sich exotherm auflöst. Nach 1stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. saugt man von 0.88 g (98%) **12c** ab und kristallisiert aus Äthanol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 186—188°. Keine Depression mit einem durch Zusammenschmelzen von *Carbamidsäure-p-tolyloxyester* und *Benzoylisocyanat* erhaltenem Präparat.

IR (KBr): ν_{NH} 3230, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1810, 1718, 1681, $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 1285, 1258/cm.



Analog erhält man *N^ω-Benzoyl-allophansäure-phenylester* (**12b**) durch Hydrolyse mit wäbr. Aceton aus **10b** in 86proz. Ausb. Farblose Nadeln vom Schmp. 194—196° (aus Äthanol).

IR (KBr): ν_{NH} 3250, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1802, 1715, 1680, $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 1282, 1250/cm.

9. *Chlorformimidium-phenylester-chlorid* (**13a**): Man leitet *HCl*-Gas über einen mit P_4O_{10} /Glaswatte gefüllten Trockenturm in eine eisgekühlte und intensiv gerührte Lösung von 5.36 g (45.0 mMol) *Phenylcyanat* in 150 ccm absol. Äther, bis kein *HCl* mehr absorbiert wird. **13a** beginnt nach etwa 20 Min. in feinen Nadeln auszufallen. Nach 30 Min. Rühren bei Raumtemp. saugt man unter Feuchtigkeitsausschluß ab (Tauchfritte oder Trockenkasten) und wäscht einige Male mit wenig absol. Äther. Das Produkt ist sehr rein und wird zur Aus-

²⁰⁾ H. Stephen und G. Wadge, J. chem. Soc. [London] 1956, 4420.

²¹⁾ U.S. Dept. of the Air Force (Erf. H. K. Reimschuessel und A. M. Lovelace) Amer. Pat. 3 170 895, C. A. 62, 16412 e (1965).

beutebestimmung und Analyse 2 Stdn. i. Ölpumpenvak. über P_4O_{10} von Lösungsmittelresten befreit. Ausb. 6.32 g (73%).

$C_7H_7ClNO]Cl$ (192.1) Ber. Cl 36.91 Gef. Cl 36.58

Äquiv.-Gew. durch Titration mit $n/10$ NaOH: 191.6, 191.9

Eine Probe **13a**, mit Wasser versetzt, ergibt quantitativ *Carbamidsäure-phenylester* vom Schmp. 143–145° (Misch-Schmp. mit authent. Probe ohne Depression).

10. *Bromformimidium-phenylester-bromid* (**13b**): Wie unter 9. beschrieben, durch Einleiten eines mittels P_4O_{10} getrockneten *HBr*-Stromes in eine verd. äther. *Phenylcyanat*-Lösung. Ausb. 84%.

$C_7H_7BrNO]Br$ (281.0) Ber. Br 56.86 Gef. Br 57.17

Äquiv.-Gew. durch Titration mit $n/10$ NaOH: 280.9, 281.1

Eine nicht gealterte Probe **13b** ergibt, mit Wasser versetzt, quantitativ *Phenylcyanat*.

11. *Chlorformimidium-phenylester-hexachloroantimonat* (**13c**): Unter Rühren und Kühlung auf -10° wird ein mäßiger, trockener *HCl*-Strom in die Lösung von 2.97 g (25.1 mMol) *Phenylcyanat* in 80 ccm absol. Methylenchlorid geleitet. Nach ca. 10 Min. läßt man außerdem 7.48 g (25.0 mMol) *Antimonpentachlorid* in 30 ccm absol. Methylenchlorid genügend langsam eintropfen, so daß der Chlorwasserstoff im Vergleich zum $SbCl_5$ immer im Überschuß vorliegt. Die Fällung hellgelber Blättchen vervollständigt man durch langsame Zugabe von 80 ccm absol. CCl_4 , saugt nach 2stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß ab, wäscht mit einigen 10-ccm-Portionen CCl_4 nach und befreit den Niederschlag i. Ölpumpenvak. von anhaftendem Lösungsmittel. Ausb. 11 g (88%). Zur Analyse wird aus CH_2Cl_2/CCl_4 umgefällt. Schmp. 163–168° (Zers.).

$C_7H_7ClNO]SbCl_6$ (491.1) Ber. C 17.12 H 1.44 Cl 50.54 N 2.85

Gef. C 17.15 H 1.75 Cl 50.81 N 2.69

12. *4,6-Diaryloxy-1,2,3,5-oxathiadiazin-2,2-dioxide* (**14**): Zur Lösung von 50 mMol *Arylcyanat* in 100 ccm absol. Chloroform oder Methylenchlorid tropft man unter Eiskühlung und Rühren eine frisch hergestellte Lösung von 4.80 g (60 mMol) *Schwefeltrioxid* in 150 ccm absol. Chloroform oder Methylenchlorid. Die Mischung wird 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und anschließend i. Vak. eingedampft. Den Rückstand kristallisiert man aus absol. Benzol oder Äthylacetat um. Ausb. und Charakteristika s. Tab. 3.

Tab. 3. Dargestellte 4,6-Diaryloxy-1,2,3,5-oxathiadiazin-2,2-dioxide

-1,2,3,5-oxathiadiazin-2,2-dioxid	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			
				C	H	N	S
4,6-Diphenoxy- (14a)	40	213°	$C_{14}H_{10}N_2O_5S$ (318.3)	Ber. 52.82 Gef. 52.87	3.17 3.48	8.80 8.57	10.07 9.98
4,6-Di- <i>p</i> -tolyl- (14b)	43	218–220°	$C_{16}H_{14}N_2O_5S$ (346.4)	Ber. 55.48 Gef. 55.58	4.08 4.04	8.09 8.33	9.26 9.54
4,6-Bis-[<i>p</i> -methoxy- phenyl]- (14c)	46	199–201°	$C_{16}H_{14}N_2O_7S$ (378.4)	Ber. 50.78 Gef. 51.02	3.73 3.71	7.40 7.27	8.47 8.70

13. *N-Tolyloxycarbonyl-O-p-tolyl-isoharnstoff-N'-sulfonsäure* (**15b**): 2.21 g (6.4 mMol) **14b** werden in einer Mischung von 30 ccm Dioxan und 5 ccm Wasser durch Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen kristallisieren 0.98 g (42%) **15b** in farblosen Prismen vom Schmp. 151–153°.

IR (KBr): ν_{OH}, ν_{NH} 3310, 3030, 2780, $\nu_{C=O}, C=N$ 1765, 1730/cm.

$C_{16}H_{16}N_2O_6S$ (364.4) Ber. C 52.73 H 4.43 N 7.69 S 8.80

Gef. C 52.13 H 5.06 N 7.90 S 8.85

14. *N*-Phenyl-*N'*-[anilino-phenoxy-methylen]-guanidin-*N''*-sulfonsäure (**16a**): 0.80 g (2.5 mMol) **14a** läßt man mit 0.28 g (3.0 mMol) *Anilin* in 8 ccm absol. Benzol 1 Stde. unter Rückfluß sieden. Nach dem Abkühlen saugt man von 0.90 g (82%) **16a** ab, Schmp. 199–201° (Zers.) (aus Benzol/Äthylacetat).

IR (KBr): $\nu_{\text{OH,NH}}$ 3390, 3330, 2880, $\nu_{\text{C=N}}$ / δ_{NH} 1685, 1663, 1535/cm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (410.5) Ber. C 58.51 H 4.42 N 13.65 S 7.81

Gef. C 58.90 H 4.19 N 13.27 S 7.61

15. *Biuret-sulfonsäure* (**17**): 1.59 g (5.0 mMol) **14a** werden mit 20 ccm wäbr. 2*n* Ammoniak 15 Min. zum Sieden erhitzt und dann i. Wasserstrahlvak. auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht. Im Destillat bestimmt man das *Phenol* durch Bromierung: 1.60 g (97%) *Tribromphenol*. Der Destillationsrückstand wird aus einer Dioxan/Isopropylalkohol/Wasser-Mischung umkristallisiert. Ausb. 0.90 g (98%), Schmp. 266–268°.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ (183.2) Ber. C 13.11 H 2.75 N 22.94 S 17.50

Gef. C 13.46 H 2.66 N 23.21 S 17.29

[247/67]