

Dieter Martin und Alfons Weise¹⁾

Cyansäureester, XIV²⁾

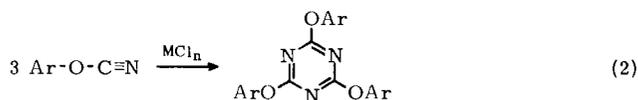
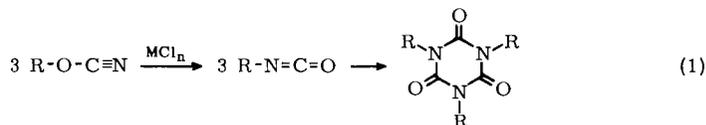
Komplexe von Cyansäure-arylestern mit Lewis-Säuren und ihre Alkylierung

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

(Eingegangen am 5. Juni 1967)

Cyansäureester bilden in Lösung mit Lewis-Säuren (SbCl₅, AlCl₃, SnCl₄) Komplexe definierter Zusammensetzung, deren Struktur durch IR-Spektren erkannt wird. Die AlCl₃-Komplexe werden durch tert.-Butylchlorid nicht zu den erwarteten *N*-tert.-Butyl-aryloxynitrilium-Salzen, sondern zu *N*-tert.-Butyl-chlorformimidsäure-arylester-AlCl₃-Addukten (7) alkyliert, die bei der Hydrolyse *N*-tert.-Butyl-carbamidsäure-arylester (8) liefern. Aus den SnCl₄-Komplexen entstehen nach tert.-Butylierung und Hydrolyse *N*-tert.-Butyl-*O*-aryl-*N'*-aryloxycarbonyl-isoharnstoffe (11).

Bereits während der ersten Untersuchungen zur Chemie der Cyansäureester³⁾ wurden Metallhalogenid-Lewis-Säuren als wirksame Katalysatoren der Isomerisierung von Cyansäure-alkylestern zu Alkylisocyanaten (Gl. 1)³⁾ oder der Trimerisierung von Cyansäure-arylestern zu Cyanursäure-triarylestern (Gl. 2)⁴⁾ erkannt.



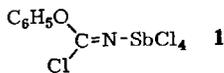
Da aber von Nitrilen⁵⁻⁷⁾ und anderen Cyanverbindungen⁸⁻¹⁰⁾ stabile, stöchiometrische Koordinationsverbindungen mit Lewis-Säuren darstellbar sind, haben wir versucht, derartige Komplexe auch von Arylcyanaten zu erhalten.

- 1) Teil der Dissertat. A. Weise, Humboldt-Univ. Berlin 1967.
- 2) XIII. Mittel.: D. Martin und A. Weise, Chem. Ber. 100, 3736 (1967), vorstehend.
- 3) Zusammenfassungen: D. Martin, Z. Chem. 7, 123 (1967); E. Grigat und R. Pütter, Angew. Chem. 79, 219 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 206 (1967).
- 4) D. Martin, Chem. Ber. 97, 2689 (1964); E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. 97, 3012 (1964).
- 5) H. J. Coerver und C. Curran, J. Amer. chem. Soc. 80, 3522 (1958).
- 6) T. L. Brown und M. Kubota, J. Amer. chem. Soc. 83, 4175 (1961).
- 7) A. Terenin, W. Filimonow und D. Bystrow, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 180 (1958).
- 8) S. C. Jain und R. Rivest, Canad. J. Chem. 43, 787 (1965).
- 9) E. Allenstein und A. Schmidt, Chem. Ber. 97, 1286 (1964).
- 10) E. Allenstein und A. Schmidt, Chem. Ber. 97, 1863 (1964).

A. Herstellung und IR-Spektren von Arylcyanat-Lewis-Säure-Komplexen

Bortrifluorid-Ätherat tauscht in verd. Methylenchlorid-Lösung die Äthermolekel nicht gegen eine Cyanatmolekel aus.

Antimonpentachlorid, das mit Halogencyanen⁹⁾ und Blausäure¹⁰⁾ definierte Addukte liefert, reagiert mit Phenylcyanat in verd. Methylenchlorid-Lösung äußerst heftig. Vereinigt man die Komponenten bei -60° , so entsteht eine gelbe Suspension, die sich oberhalb -20° in eine braune Lösung umwandelt. Das IR-Spektrum dieser Lösung zeigt keine Absorption im Dreifachbindungsbereich mehr, dafür aber eine starke $\nu_{C=N}$ -Schwingung bei 1655/cm. Eine durch $SbCl_5$ zu erwartende Chlorierung



des Benzolkerns¹¹⁾ war nach saurer Hydrolyse und Wasserdampfdestillation des entstandenen Phenols nicht nachweisbar. Wir schreiben daher dem Reaktionsprodukt die Struktur **1** zu.

Weitere, im Vergleich zum IR-Spektrum des Phenylcyanats neue Banden bei 1547 (?), 1351 (ν_{O-C-N} -Gerüst), 1183, 1160 (ν_{C-O-C}) und 838/cm (ν_{C-Cl}) stehen mit der Struktur **1** im Einklang.

Eine Komplexbildung zwischen *Aluminiumchlorid* und Arylcyanaten macht sich dadurch überzeugend bemerkbar, daß das in Chloroform oder Methylenchlorid schwerlösliche $AlCl_3$ bei Zugabe von 1 Moläquiv. Arylcyanat unter Kühlung innerhalb von 1 Min. in Lösung geht. Es können bis zu 1.5 *m* Lösungen der Arylcyanat- $AlCl_3$ -Komplexe in Methylenchlorid hergestellt werden. In konz. Lösung oder in Abwesenheit eines Lösungsmittels erfolgt exotherm Trimerisierung (Gl. 2). Es ist daher noch nicht gelungen, einen Arylcyanat- $AlCl_3$ -Komplex in Substanz zu isolieren. Überraschenderweise sind diese Komplexe aber in Methylenchlorid-Lösung ($< 1 m$) recht stabil. Nach 3 Stdn. kann man noch nahezu sämtliches Arylcyanat durch Ausschütteln des $AlCl_3$ mit kaltem Wasser unverändert zurückgewinnen. Sogar nach 24stdg. Stehenlassen einer 0.3 *m* Lösung bei Raumtemp. ist noch Arylcyanat anhand der $\nu_{C=N}$ -Bande nachzuweisen. $AlCl_3$ bewirkt also nicht derart weitgehende Strukturveränderungen am Cyanatmolekül wie $SbCl_5$: Es liegen reine Koordinationsverbindungen vor. Noch weniger neigen Methylenchlorid-Lösungen von Arylcyanaten in Gegenwart von *Zinntetrachlorid* zur Trimerisierung.

Wir haben die IR-Spektren von vier $ArOCN-AlCl_3$ -Komplexen ($Ar = C_6H_5$, $p-H_3C-C_6H_4$, $p-Cl-C_6H_4$, $p-CH_3O-C_6H_4$) in 0.4–0.5 *m* Methylenchlorid-Lösung und von Phenyl- und *p*-Tolylcyanat mit $SnCl_4$ in 0.5 *m* Methylenchlorid-Lösung in den Molverhältnissen 1:1 und 2:1 gemessen. Die Spektren zeigen im Vergleich zu denen der reinen Arylcyanate signifikante Änderungen, die Rückschlüsse auf die Struktur der Komplexe zulassen:

1. Die $C \equiv N$ -Valenzschwingung

Aus noch nicht geklärten Gründen ist die $\nu_{C=N}$ -Bande des Phenylcyanats und der *p*-substituierten Arylcyanate dreifach aufgespalten. Eingehende Untersuchungen dieser Erscheinung¹²⁾ haben ausschließen können, daß diese Aufspaltung von Oberschwin-

¹¹⁾ P. Kovacic und A. K. Sparks, J. org. Chemistry **28**, 972 (1963).

¹²⁾ P. Reich und D. Martin, Chem. Ber. **98**, 2063 (1965).

gungen oder Fermi-Resonanz herrührt. Wegen der geringeren Auflösung der NaCl-(IR-Spektrophotometer 137, Perkin-Elmer-Corp.) gegenüber der LiF-Optik (UR 10, VEB Carl-Zeiß, Jena) werden allerdings nur die beiden „äußeren“ Absorptionen von annähernd gleicher Intensität beobachtet, die durchschnittlich bei 2237 und 2275/cm liegen.

Die ArOCN-AlCl_3 -Komplexe zeigen nur noch eine sehr lagekonstante und starke Bande bei 2320/cm mit einer Schulter von schwacher bis mittlerer Intensität bei 2270–2278/cm. Bei der neuen starken Bande von 2320/cm muß es sich um die ca. 80/cm verschobene längerwellige Bande des ursprünglichen Dubletts handeln, denn die Verschiebungen der $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Singulets anderer Cyanverbindungen, darunter auch des Äthylcyanats, durch Komplexbildung mit AlCl_3 liegen in der gleichen Größenordnung (s. Tab. 1). Die schwache bis mittelstarke Schulter ist offenbar die in der Intensität sehr geschwächte unverschobene kurzwellige Absorption des ursprünglichen Dubletts. Im IR-Spektrum der Methylenchlorid-Lösung von Phenylcyanat und 0.5 Moläquiv. SnCl_4 ist sie ebenfalls zur Schulter erniedrigt und verschwindet völlig bei Zugabe von weiteren 0.5 Moläquiv. SnCl_4 . Die Verschiebung der längerwelligen Bande durch 0.5 oder 1 Moläquiv. SnCl_4 korrespondiert wieder mit den Vergleichswerten (s. Tab. 1). Die $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Bande des *p*-Tolylcyanats wird durch SnCl_4 nicht verschoben, sondern nur in der Intensität geschwächt.

Tab. 1. Frequenzverschiebung der $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Banden von Cyanverbindungen durch Komplexbildung mit AlCl_3 und SnCl_4

R	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ [cm^{-1}]		$\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ [cm^{-1}]
	R–CN	R–CN· AlCl_3	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	2237	2320	83
<i>p</i> - $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$	2240	2319	79
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$	2235	2318	83
<i>p</i> - $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$	2260	2320	60
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	2254	2325	71
$\text{CH}_3^7)$	2253	2330	77
C_6H_5	2216	2280	64
Br	2200	2265	65
		R–CN· $\frac{1}{2}$ SnCl_4	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	2237	2255	18
R–S ⁸⁾	2155–2160	2195	35–40
Ar ⁶⁾	2227–2235	2249–2263	22–28
$\text{CH}_3^6)$	2248	2303	55

Daraufhin kann man die längerwellige Absorption bei 2235–2260/cm als Fundamentalbande der Cyanat- $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung ansehen.

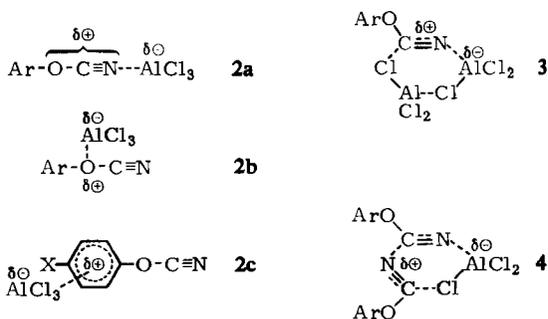
Die Vermutung einer möglichen Rotationsisomerie bei Arylcyanaten¹²⁾, die durch die Aufnahme der Arylcyanat-IR-Spektren im Temperaturbereich zwischen –40 und +35° nicht bestätigt werden konnte³⁾, wird dagegen durch die IR-spektroskopischen Beobachtungen an den Arylcyanat-Lewis-Säure-Komplexen wahrscheinlich: Die

Koordinierung der Lewis-Säure am Arylcyanat-N-Atom (gemäß **2a**) scheint die C—O—C—N-Gruppierung räumlich festzulegen und damit das Auftreten von Rotationsisomeren weitestgehend auszuschließen, so daß im Dreifachbindungsbereich nur noch eine Absorption (2320/cm) erscheinen kann.

Die eigentliche Ursache der $\nu_{C\equiv N}$ -Verlagerung nach höheren Frequenzen in den Cyanverbindung-Lewis-Säure-Komplexen wird unterschiedlich interpretiert^{6,13}. Sie dürfte aber sicher auf der Erhöhung der Kraftkonstante der C≡N-Bindung beruhen, denn die Röntgenstrukturanalyse des CH₃CN-BF₃-Komplexes¹⁴ beweist die Verkürzung der C≡N-Bindung um 0.03 Å im Vergleich zum freien Acetonitril.

2. Der Bereich von 1700 bis 700/cm

Die IR-Spektren der ArOCN-AlCl₃-Addukte unterscheiden sich dadurch sehr auffällig von denen der Benzonitril- und Anisol-AlCl₃-Addukte, daß im Gebiet von 1700—700/cm mehrere neue, starke Absorptionen auftreten. Aus ihnen ist abzuleiten, daß in der Methylenchlorid-Lösung noch weitere Strukturen als die einer einfachen N-Koordinationsverbindung **2a** vorliegen.



Eine neue starke Bande bei 1662—1670/cm spricht dafür, daß (**3, 4** und auch höhermolekulare) Strukturen von Imidchlorid-Charakter neben **2a—c** vorliegen müssen. Die $\nu_{C=N}$ -Schwingung einer größeren Zahl verschiedener Imidchloride erscheint zwischen 1630 und 1680/cm¹⁵. In Analogie zu den Halogenformimidium-arylester-Salzen²) verrät sich die $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{C}=\text{N}$ -Struktur in **3** und **4** auch durch eine Gerüstschwingung bei 1350—1370/cm. Weiterhin gibt der Befund, daß Phenylcyanat in Methylenchlorid-Lösung mit weniger als 0.5 Moläquivalent AlCl₃ trotz Kühlung schneller trimerisiert als in Gegenwart äquimolarer Mengen AlCl₃, ein Zeichen für die Existenzfähigkeit der Struktur **3**.

Um 1220—1235/cm (Oberschwingungen bei 2438—2445/cm) tritt eine zusätzliche neue Bande auf, die wir der veränderten asymm. ν_{C-O-C} -Schwingung in **2a—c** zuordnen. Die neue symm. Ätherschwingung scheint durch die ν_{C-O-C} -Banden (asymm. 1178—1195/cm und symm. 1161—1166/cm) der reinen Arylcyanate verdeckt

¹³) S. Califano, R. Moccia, R. Scarpati und G. Speroni, J. chem. Physics **26**, 1777 (1957).

¹⁴) W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora und J. W. Wallis, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2182, und dort zit. Lit.

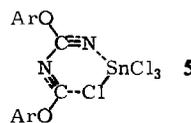
¹⁵) H. H. Bosshard und H. Zollinger, Helv. chim. Acta **42**, 1659 (1959).

zu werden. Diese Banden sind in den IR-Spektren der Komplexe noch nahezu lagekonstant erhalten geblieben, haben aber an Intensität eingebüßt und können den Strukturen **3** und **4** zugeordnet werden.

Einen noch stärkeren Hinweis auf die Anteiligkeit der Strukturen **2a–c** geben die starken Absorptionen im Gebiet 800–850/cm. Für den Phenylcyanat-Komplex treten sie neu auf, für die übrigen Komplexe verbreitern und verstärken sie die dort ohnehin vorhandenen CH-out-of-plane-Schwingungen. Sie finden sich ebenfalls im Anisol-AlCl₃-Addukt. Eventuell sind auch durch Strukturen wie **3** und **4** verursachte ν_{C–Cl}-Banden daran beteiligt, aber überwiegend sind diese neuen Absorptionen auf die Verstärkung der aromatischen CH-Deformationsschwingungen zurückzuführen, die eine Folge der stärkeren Polarisierung des Benzolkerns in den Strukturen **2a–c** ist. Diese Polarisierungsveränderung macht sich auch im NMR-Spektrum durch Verschiebung der H_{Ar}-Signale um 0.1 bis 0.16 ppm nach niederem Feld bemerkbar.

Eine Bande bei 1078–1090/cm, die in den Komplexen mit verstärkter Intensität auftritt, könnte von der aromatischen CH-in-plane-Schwingung herrühren.

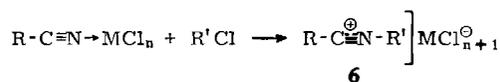
Alle diskutierten neuen Absorptionen im Bereich 1700–700/cm treten mit graduellen Unterschieden auch in den IR-Spektren der Phenyl- und *p*-Tolylcyanat-SnCl₄-Komplexe auf. Diese Unterschiede zeigen sich in einer geringeren kurzwelligen Verschiebung der ν_{C–O–C(ass.)}-Bande (<20/cm) und in einer besonders intensiven ν_{C=N}-Absorption bei 1650–1680/cm. Hieraus und aus der fehlenden Verschiebung der NMR-H_{Ar}-Signale des Phenylcyanat-SnCl₄-Adduktes schließen wir, daß die Cyanat-SnCl₄-Assoziate noch stärker Imidchlorid-Charakter haben als die AlCl₃-Komplexe **2–4** und die Struktur **5** (möglicherweise auch analoge höhermolekulare Assoziate) bevorzugen. Eine Bestätigung der Struktur **5** erbringt die tert.-Butylierung zu **10** und die anschließende Hydrolyse zu den *N*-tert.-Butyl-*O*-aryl-*N'*-aryloxycarbonyl-isoharnstoffen (**11**) (s. Abschnitt B).



Im IR-Spektrum des Benzonitril-AlCl₃-Adduktes fehlen die neuen Banden völlig, woraus zu ersehen ist, daß die Arylcyanate vielfältiger mit AlCl₃ (SnCl₄) koordinieren als die normalen Nitrile.

B. Alkylierungen der Arylcyanat-AlCl₃- und -SnCl₄-Komplexe

Entsprechend dem Darstellungsprinzip für Nitriliumsalze **6** nach Meerwein¹⁶⁾, wobei Nitril-Lewis-Säure-Addukte mit aktiven Alkylchloriden umgesetzt werden, haben wir versucht, die Arylcyanat-AlCl₃- und -SnCl₄-Komplexe zu alkylieren.



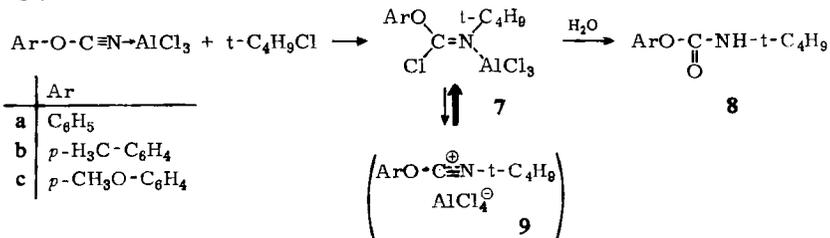
Benzyl- und Allylchlorid reagieren mit den Phenylcyanat-AlCl₃- und -SnCl₄-Komplexen in Äthylchlorid, Methylchlorid oder Schwefelkohlenstoff, ergeben aber stets amorphe, meist sehr hochschmelzende oder auch harzige Produkte neben Cyanursäure-triphenylester.

¹⁶⁾ H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch und J. Spille, Chem. Ber. **89**, 209 (1956).

Eine Assoziation mit dem Phenylcyanat vermag also die leicht polymerisierenden Benzyl- und Allyl-Kationen¹⁷⁾ nicht zu stabilisieren.

Auch Tritylchlorid weicht der Bildung eines Nitriliumsalzes aus. Es entzieht den ArOCN-AlCl₃-Komplexen das Aluminiumchlorid unter Bildung von Triphenylmethyl-tetrachloroaluminat. Das freigesetzte Cyanat trimerisiert. Die Hydrolyse erbrachte nicht die erwarteten *N*-Trityl-carbamidsäure-arylester¹⁸⁾.

Der Zusatz von tert.-Butylchlorid zur Lösung der ArOCN-AlCl₃-Komplexe in Methylen- oder Äthylenchlorid läßt den Cyanatgeruch innerhalb von 15 Min. verschwinden. Die anschließende saure Hydrolyse ergibt 35–45% *N*-tert.-Butyl-carbamidsäure-arylester (8) als Hauptprodukte, 8–12% Phenole und ca. 15% stickstoffhaltige, nicht näher untersuchte Öle.



Die Carbamidsäureester 8 sind strukturell durch IR-Spektren, Schmelzpunktsvergleich mit Präparaten unabhängiger Synthese aus tert.-Butylamin und Kohlen-säure-arylester-chloriden und der alkalischen Verseifung zu Phenolen und *N,N'*-Di-tert.-butyl-harnstoff gesichert. Obwohl die aus einer Nitrilium-Struktur 9 durch Hydrolyse zu folgernden Carbamidsäureester 8 entstehen, zeigen die IR-Spektren der Reaktionslösungen im Dreifachbindungsbereich keine Absorption. Die Valenzschwingung der Nitrilium-Gruppe in 6 bzw. 9 wäre oberhalb 2300/cm zu erwarten (s. Tab. 2).

Tab. 2. Valenzschwingungen von Nitriliumsalzen: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}^+}$ [cm⁻¹]

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_5\text{]AlCl}_4^-$	2310 ¹⁹⁾	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{t-C}_4\text{H}_9\text{]SbCl}_6^-$	2290 ²⁰⁾
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{CH}_3\text{]SbCl}_6^-$	2416 ¹⁵⁾	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{t-C}_4\text{H}_9\text{]AlCl}_4^-$	2320 ²⁰⁾
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{t-C}_4\text{H}_9\text{]SbCl}_6^-$	2385 ²⁰⁾	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_5\text{]SbCl}_6^-$	2320 ²¹⁾

Die IR-Spektren weisen dagegen eindeutig auf das Vorliegen von Imidchlorid-Strukturen hin: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1640–1665/cm. In diesem Bereich absorbieren die Nitriliumsalze von Tab. 2 nicht. Offensichtlich führt die tert.-Butylierung der ArOCN-AlCl₃-Komplexe nicht zu einem Nitriliumsalz 9, sondern zu *N*-tert.-Butyl-chlorformimid-säure-arylester-AlCl₃-Addukten (7), die wie 9 zu *N*-tert.-Butyl-carbamidsäure-arylesteren (8) hydrolysieren müssen.

17) G. A. Olah, „Friedel-Crafts and Related Reactions“, Bd. I, S. 650, Interscience Publishers, New York-London 1963.

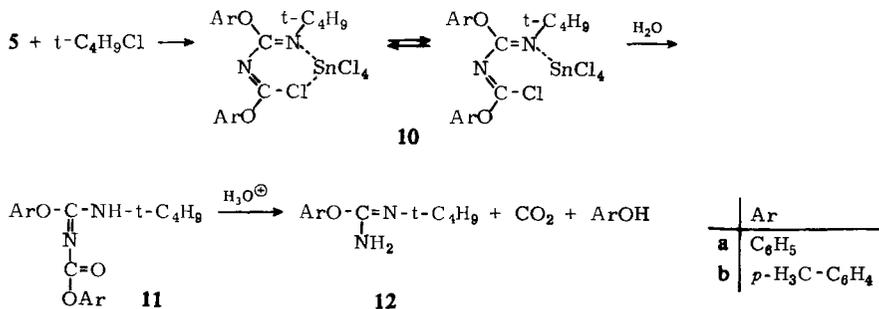
18) D. Martin und A. Weise, Liebigs Ann. Chem. **702**, 86 (1967).

19) G. C. Turrell und J. E. Gordon, J. chem. Physics **30**, 895 (1959).

20) Eigene Messungen; die Nitriliumsalze wurden nach l. c.¹⁶⁾ aus $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{MCl}_n$ mit tert.-Butylchlorid in CH₂Cl₂-Lösung hergestellt.

21) Durch Vereinigung von *N*-Phenyl-benzimidchlorid mit SbCl₅ in verd. CH₂Cl₂-Lösung hergestellt und in Nujol gemessen.

Strukturen wie **7** scheinen eine solche Bildungstendenz zu haben, daß sie ebenso leicht aus der Kombination 1 Moläquiv. Arylcyanat, 0,5 Moläquiv. SnCl_4 und 1 Moläquiv. tert.-Butylchlorid entstehen, obwohl Nitril- SnCl_4 -Addukte in der Regel nicht alkyliert werden können¹⁶⁾. Die Hydrolyse ergibt jedoch nicht **8**, sondern *N*-tert.-Butyl-*O*-aryl-*N'*-aryloxycarbonyl-isoharnstoffe (**11**) in Ausbb. von durchschnittlich 70%. Als Vorstufen formulieren wir **10**, deren Bildung durch tert.-Butylierung der ArOCN-SnCl_4 -Addukte **5** verständlich ist. Für die Struktur von **10** sprechen zwei starke infrarote $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Banden (1645 und 1667/cm) und die Abwesenheit von Absorptionen im Dreifachbindungsbereich.



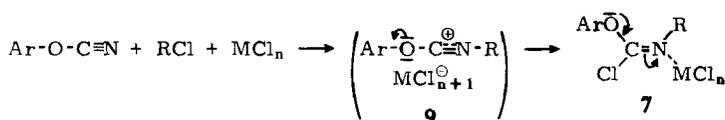
Läßt man die Umsetzung von Phenyl- und *p*-Tolylcyanat mit SnCl_4 und tert.-Butylchlorid anstelle von Methylchlorid in Schwefelkohlenstoff stattfinden, so fallen **10** als CS_2 - und ätherunlösliche Öle aus, die nicht zur Kristallisation zu bringen sind, durch vorsichtige Hydrolyse aber in **11** übergeführt werden können.

Die Struktur von **11** ergibt sich neben Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren aus der sauren Verseifung zu *N*-tert.-Butyl-*O*-aryl-isoharnstoff (**12**) und Phenol.

C. Diskussion

Aus den Befunden ist klar zu erkennen, daß Arylcyanate eine „Abneigung“ zur Ausbildung stabiler Aryloxy-nitrilium-Salze haben und wenn möglich Alternativ- oder Folgereaktionen beschreiten. Mit AlCl_3 (SnCl_4) ist die Komplexbildung am Arylcyanat-N-Atom (gemäß **2a**) zwar IR-spektroskopisch erkennbar, aber nur eine unter einer Reihe anderer Assoziationsformen. Die Arylcyanat-Lewis-Säure-Komplexe sind daher auch nicht mit Alkylhalogeniden zu alkylieren: Benzyl- und Allylchlorid geben Polymere, Tritylchlorid entzieht den Komplexen die Lewis-Säure und tert.-Butylchlorid wird zu Imidchlorid-Komplexen **7** bzw. **10** addiert. Bringt das Alkylierungsmittel, wie z. B. Triäthylxonium-tetrafluoroborat ein nicht nucleophiles Anion mit, dann reagiert das zwangsläufig gebildete *N*-Äthyl-aryloxynitrilium-Salz unter Polymerisation ab oder das Äthyl-Kation greift das weniger attraktive Arylcyanat-O-Atom an²⁾.

Das Arylcyanat-O-Atom vermag demnach eine Nitrilium-Struktur nicht durch Resonanz zu stabilisieren; nur der Aromat profitiert von der Mesomerie mit dem Sauerstoffatom. Dadurch werden *N*-Alkyl-aryloxynitrilium-Kationen so elektrophil, daß sie mit der Lewis-Säure erfolgreich um das Halogenid-Ion konkurrieren können, das bei *N*-Alkyl-nitrilium-Salzen **6** ausschließlich im Besitz der Lewis-Säure verbleibt.



Unterstützend kommt hinzu, daß in **7** bzw. **10** das Sauerstoffatom wieder als Resonanzpartner wirksam werden und Stabilisierungshilfe leisten kann.

Herrn Prof. Dr. A. Rieche danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. P. Reich für wertvolle Hinweise bei der Auswertung der IR-Spektren und Fräulein I. Sperling für geschickte präparative Hilfe.

Beschreibung der Versuche

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit dem Infracord 137 (NaCl) der Firma Perkin-Elmer LTD, Beaconsfield, England.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Analytical NMR-Spektrometer A 60-A der Firma Varian Associates, Palo Alto, Calif., USA, registriert.

1. *Arylcyanat-AlCl₃- bzw. -SnCl₄-Komplex-Lösungen für IR-Messungen:* Man löst 10 mMol Arylcyanat in 25 ccm doppelt dest., absol. CH₂Cl₂, nimmt das IR-Spektrum einer Probe der Lösung auf (0,075-mm-NaCl-Küvette, CH₂Cl₂-Kompensation) und versetzt die Lösung anschließend mit 1,53 g (11,5 mMol) fein gepulvertem AlCl₃ in mehreren Portionen. Das AlCl₃ löst sich innerhalb 1 Min. auf. Eine Probe dieser Lösung wird unter Feuchtigkeitsausschluß in die 0,075-mm-NaCl-Küvette injiziert, die sofort nach beendeter Messung gründlich mit absol. CH₂Cl₂ zu spülen ist. Die Küvette muß nach 5–7 Messungen neu poliert werden. Analog werden auch die Spektren der *ArOCN-SnCl₄*- und *Benzonitril-* bzw. *Anisol-AlCl₃-Komplexe*, sowie die Spektren der Reaktionslösungen nach der Umsetzung der Komplexe mit *tert.-Butylchlorid* (s. Abschnitt B) aufgenommen.

2. Umsetzung von Arylcyanaten mit AlCl₃/tert.-Butylchlorid

N-tert.-Butyl-carbaminsäure-arylester (8): Man suspendiert 16,6 g (124 mMol) fein gepulvertes AlCl₃ in 150 ccm absol. CH₂Cl₂ und läßt unter Eiskühlung und Rühren 120 mMol Arylcyanat in 20 ccm absol. CH₂Cl₂ sowie nach beendeter Auflösung des AlCl₃ 14,0 g (151 mMol) *tert.-Butylchlorid* zutropfen. Die CH₂Cl₂-Lösung wird 2–3 Stdn. bei Raumtemp. belassen, dann auf Eis gegossen, mit Wasser ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Den Rückstand nimmt man in warmem Benzin (70–80°) auf und läßt (zum Schluß auf Trockeneis) die Carbaminsäureester **8** kristallisieren, die aus Benzin oder verd. Methanol weiter zu reinigen sind (s. Tab. 3).

IR (CCl₄): ν_{NH} 3400–3425, ν_{C=O} 1738–1746/cm.

Das Benzinfiltrat wird mit Äther verdünnt und dreimal mit je 20 ccm 2*n* NaOH ausgeschüttelt. Nach Ansäuern der alkalischen Phase bestimmt man durch Bromierung die *Phenole* (8–12%). Die Ätherphase wird über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand besteht aus N-haltigen Ölen (15% der eingesetzten Mengen an Arylcyanat und *tert.-C₄H₉Cl*), die trotz Tiefkühlung und Anreiben mit den verschiedensten Lösungsmitteln nicht kristallisieren. Sie sieden i. Wasserstrahlvak. uneinheitlich unter Zers. bei 120–190° und wurden nicht näher untersucht.

Tab. 3. Dargestellte *N*-tert.-Butyl-carbamidsäure-arylester (8)

<i>N</i> -tert.-Butyl-carbamidsäure-	Ausb. [%]	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
				C	H	N
-phenylester (8a)	41	88°	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ (193.2)	Ber. 68.38	7.82	7.25
				Gef. 68.20	7.49	7.40
- <i>p</i> -tolylester (8b)	45	130–132°	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂ (207.3)	Ber. 69.52	8.27	6.76
				Gef. 69.60	8.38	6.48
-[<i>p</i> -methoxyphenylester] (8c)	35	106–108°	C ₁₂ H ₁₇ NO ₃ (223.3)	Ber. 64.54	7.67	6.27
				Gef. 64.32	7.60	6.41

3. *N*-tert.-Butyl-*O*-phenyl-*N'*-phenoxy-carbonyl-isoharnstoff (11a): Man tropft 6.71 g (25.7 mMol) SnCl₄, verdünnt mit 20 ccm absol. CH₂Cl₂, unter Rühren und Eiswasserkühlung zu einer Lösung aus 5.95 g (50 mMol) Phenylcyanat und 5.46 g (59 mMol) tert.-Butylchlorid in 100 ccm absol. CH₂Cl₂. Nach 1 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird mit Äther verdünnt und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die über Na₂SO₄ getrocknete organ. Phase ergibt nach Eindampfen 5.80 g 11a, das man aus verd. Methanol oder aus Isopropylalkohol reinigt. Reinausb. 5.10 g (65%), Schmp. 144–145°.

IR (KBr): ν_{C=O} 1678, ν_{C=N} 1648/cm. NMR: t-C₄H₉ τ 8.47, H_{Ar} zentriert um τ 2.83.

C₁₈H₂₀N₂O₃ (312.4) Ber. C 69.20 H 6.45 N 8.97 Gef. C 69.10 H 6.50 N 8.75

Analog erhält man aus *p*-Tolylcyanat *N*-tert.-Butyl-*O*-*p*-tolyl-*N'*-*p*-tolyl-oxycarbonyl-isoharnstoff (11b), Schmp. 113–116°, Reinausb. 76%.

IR (KBr): ν_{C=O} 1660, ν_{C=N} 1640/cm. NMR: t-C₄H₉ τ 8.50, CH_{3Ar} τ 7.71 und 7.65, H_{Ar} zentriert um τ 2.89.

C₂₀H₂₄N₂O₃ (340.4) Ber. C 70.57 H 7.11 N 8.23 Gef. C 70.13 H 7.17 N 8.33

Säurehydrolyse von 11a: 1.20 g 11a (3.84 mMol) läßt man mit 20 ccm 2*n* HCl 30 Min. unter Rückfluß sieden, äthert das gebildete Phenol aus (Bromierung: 1.15 g = 91% Tribromphenol) und bringt die wäßr. Phase im Rotationsverdampfer zur Trockne. Als Rückstand erhält man 0.65 g (74%) *N*-tert.-Butyl-*O*-phenyl-isoharnstoff-hydrochlorid (12a·HCl), aus DMF/Äther Schmp. 210–215° (Misch-Schmp. mit einem unabhängig aus Phenylcyanat und tert.-Butylamin bei –20° in Äther bereiteten Präparat ohne Depression). Pikrat: Schmp. 170–172°, aus salzsaurer wäßr. Lösung gefällt und aus Äthanol umkristallisiert. Misch-Schmp. mit authent. Probe ohne Depression.

[248/67]