

angegebene Struktur überwiegt bei weitem. [Beispiel 12:  $\delta = 1.26$  (H-9m (weist in Richtung C-7)), 1.48 (H-9d), 2.22 (H-1), 2.45 (H-8), 2.61 (H-2), 3.13 (H-5), 5.95 (H-6)]. – Auf diesem Weg könnten homoaromatische Barbaralane<sup>[9]</sup> zugänglich sein.

Eingegangen am 24. August 1981,  
in veränderter Fassung am 17. Mai 1982 [Z 129]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1186–1192

- [3] H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 93; J. M. Mellor, B. S. Pons, J. H. A. Stibbard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 759, 761; D. Bosse, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 1978, 965; H. Olsen, *Acta Chem. Scand.* B31 (1977) 635; J. F. M. Oth, H. Kwee, U. Prange, G. Schroeder, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1565; A. Busch, H. M. R. Hoffmann, *ibid.* 1976, 2379; A. G. Anastassiou, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 453; V. Heil, B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. J. Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 270; H. Tsuruta, K. Kurabayashi, T. Mukai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 2822; J. C. Barborak, S. Charik, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5275; H. Musso, H. Klusacek, *Chem. Ber.* 103 (1970) 3066, 3076; H. Musso, U. Biethan, *ibid.* 100 (1967) 119.
- [4] M. Mąkosza, M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4659; G. C. Joshi, N. Singh, L. M. Pande, *ibid.* 1972, 1461.
- [7] W. R. Moore, W. R. Moser, J. E. LaPrade, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 2200.
- [9] H. Kessler, W. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5014; R. Hoffmann, W.-D. Stohrer, *ibid.* 93 (1971) 6941; M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *ibid.* 93 (1971) 7201; M. J. S. Dewar, Z. Nahlovská, B. D. Nahovsky, *Chem. Commun.* 1971, 1377.

## 2-Cyan-3-ethoxy-acrylamide – selektiv reagierende Synthone zum Aufbau von Heterocyclen

Von Klaus-Dieter Kampe\*

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

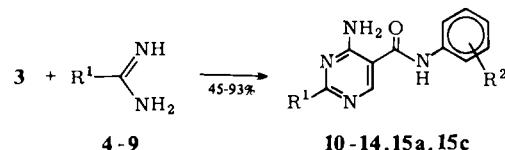
3-Alkoxy-2-acyl-acrylsäure-Derivate 1 sind als verkappte Triacylmethane im Gegensatz zu den durch Nucleophile leicht spaltbaren Triacylmethanen nützliche Synthesebausteine. Wir untersuchten die Reaktion von 2-Cyan-3-ethoxy-acrylamiden 3 ( $E > Z$ -Mischungen oder reine  $E$ -

Isomere<sup>[2]</sup>) mit Bis-Nucleophilen im Hinblick auf ihre Selektivität.

Die Amide 3 bilden mit Amidinen 4, 5 und Guanidinen 6–9 in Glyme-/i-PrOH bei 82 °C 4-Amino-5-pyrimidin-carbonsäureamide 10–15. Die Amidgruppe bleibt bei der Kondensation erhalten.

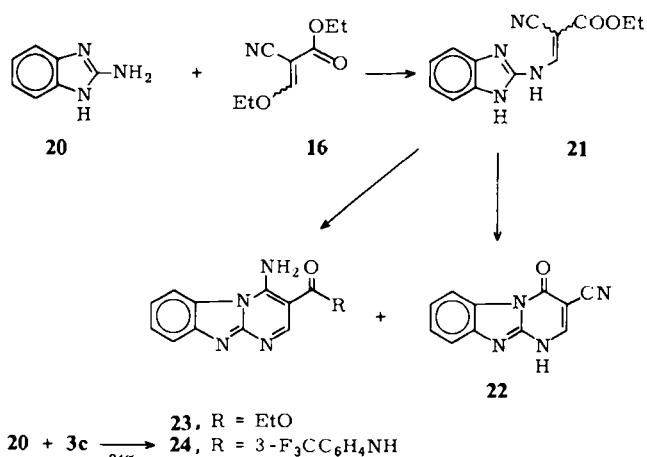
	R
a	H
b	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
c	3-F <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
d	2-Cl, 4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (E > Z)

1                    3

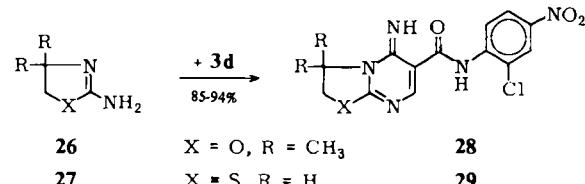


	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	
R <sup>1</sup>	H	Ph	H <sub>2</sub> N			
R <sup>2</sup>	4-Cl	3-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	a, H statt C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> R <sup>2</sup> c, 3-CF <sub>3</sub>

Anders als die Amide 3 setzt sich der *E,Z*-Ester 16 nicht selektiv an der Enoletherfunktion und einer der beiden Acylgruppen mit Amidinen um. Bekannt ist die Entstehung von 22 und 23 (2.5 : 1) aus 16 und 20<sup>[3]</sup>. Wir erhielten aus 16 und 20 in Glyme bei 75 °C, d. h. unter Bedingungen, unter denen 20 mit 3c einheitlich 24 bildet, annähernd gleiche Anteile von 21, 22 und 23.



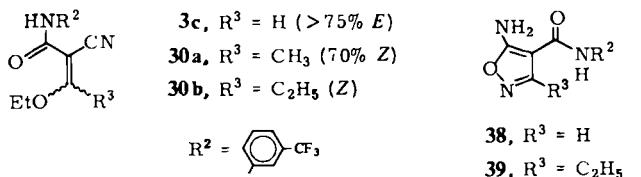
Auch mit 2-Amino-2-azolinien wie 26 und 27 setzen sich die Amide (Beispiel 3d) einheitlich um, und zwar zu 28 bzw. 29.



[\*] Dr. K.-D. Kampe  
Hoechst Aktiengesellschaft  
D-6230 Frankfurt am Main 80

Die 3-Alkyl-Homologen von **3**, z. B. **30a**, reagieren mit den Guanidinen **6–9** unter Abspaltung von  $\text{R}^1\text{H}$  zu Pyrimidinonen oder Oxazinen (noch ungeklärt), mit Benzamidin **5** zu Pyrimidinonen.

Mit Hydroxylamin bilden **3** (z. B. **3c**) und **30** (z. B. **30b**) in Ethanol/NEt<sub>3</sub> bei 80 °C 5-Amino-4-isoxazol-carbanilide **38** bzw. **39**.



Im Unterschied zu **16** sind die neuen 2-Cyan-3-ethoxy-acrylamide **3** somit sehr effektive, regioselektiv reagierende Synthone zum Aufbau von Heterocyclen mit funktionellen Gruppen. Dabei können in einem Schritt Amino- und Carbamoylgruppen neben anderen Funktionen eingeführt werden.

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 131]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982*, 1213–1222

[2] (Auszug) Die Zuordnung gelang anhand des NMR-Signals von 3-H und der 1,3-<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-Kopplungskonstante.

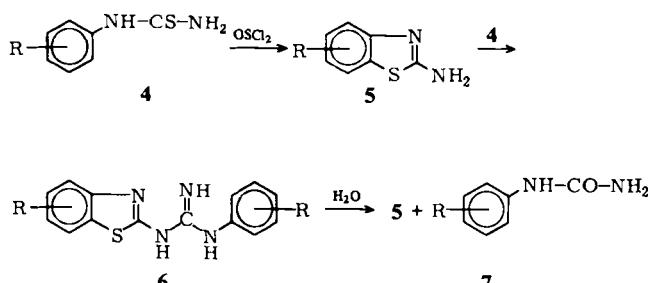
[3] A. W. Chow, D. R. Jakas, B. P. Trotter, N. M. Hall, J. R. E. Hoover, *J. Heterocycl. Chem.* 10 (1973) 71.

## 2-Aminobenzothiazole durch oxidative Cyclisierung von Arylthioharnstoffen mit Sulfinylchlorid

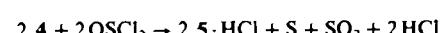
Von Theodor Papenfuhs\*

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Arylthioharnstoffe **4** lassen sich mit Sulfinylchlorid oxidieren. Donorsubstituierte Edukte **4** reagieren ohne Lösungsmittel mit Sulfinylchlorid im Überschuß einheitlich zu 2-Aminobenzothiazolen **5**<sup>[9]</sup>. In hoher Verdünnung mit anfangs im Unterschuß angewendetem Sulfinylchlorid sowie insbesondere aus acceptorsubstituierten Edukten (**4**, R=NO<sub>2</sub>, Halogen, CN, COOR) entstehen daneben die Guanidine **6**, die wäßrig zu 2-Aminobenzothiazolen **5** und Arylharnstoffen **7** gespalten werden.



Für die lösungsmittelfreie Umsetzung von **4** mit Sulfinylchlorid im Überschuß wurde folgende analytisch gesicherte Bruttogleichung ermittelt:



[\*] Dr. T. Papenfuhs  
Hoechst Aktiengesellschaft  
D-6230 Frankfurt am Main 80

Zur Abschätzung der Anwendungsbreite dieses neuen Zugangs in die Benzothiazol-Reihe wurden neben **10** auch mehrfach *N*-substituierte Arylthioharnstoffe **12** und **14** umgesetzt (Tabelle 1–3).

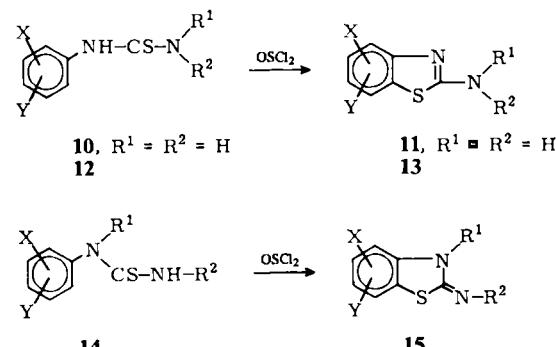


Tabelle 1–3 (Auszug). 2-Aminobenzothiazole **11**, 2-(Alkylamino)- und 2-(Dialkylamino)benzothiazole **13** sowie 3-substituierte 2-Iminobenzothiazoline **15** aus den Edukten **10**, **12** bzw. **14** mit Sulfinylchlorid im Überschuß (weitere Beispiele [9]). R.G. = Reingehalt.

X	Y	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. [%]	Fp [°C]	R.G. [%]
<b>11</b>						
H	H	—	—	95.6	130	99.6
4-CH <sub>3</sub>	H	—	—	93.2	137	99.4
6-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	—	—	94.0	164	99.8
4-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	—	—	99.4	138	98.5
4-CH <sub>3</sub>	7-Cl	—	—	86.4	207	98.2
<b>13</b>						
H	H	CH <sub>3</sub>	H	94.8	137	99.7
6-CH <sub>3</sub>	H	p-Tolyl	H	91.9	169	99.7
H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	95.0	86	96.7
4,5-Benzo		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	94.1	138	97.6
<b>15</b>						
H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	96.0	85	99.6
4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	91.3	84	98.7
H	H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	83.2	104	98.1
4-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	88.8	104	97.0
H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	91.5	62	98.2

## Allgemeine Arbeitsvorschrift<sup>[9]</sup>

In 5.6 mol  $\text{OSiCl}_2$  werden bei 50–55 °C unter Röhren 2 mol **10**, **12** oder **14**<sup>[12]</sup> eingetragen (2–4 h). Die meist viskose Reaktionsmischung wird in 2 L Wasser gegossen, 30 min bei 60–80 °C gerührt und filtriert. Das Filtrat wird mit 25proz. Ammoniak auf pH 8 gestellt; **11**, **13** bzw. **15** fallen aus und werden bei 20 °C abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 132]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982*, 1155–1166

[9] T. Papenfuhs, US-Pat. 4 252 963 (1981), Hoechst.  
[12] T. Papenfuhs, Eur. Pat. 000 5276 (1981), Hoechst.

## 2-Oxopropanal (Methylglyoxal) aus Glycerin durch Oxidation in der Gasphase

Von Herbert Baltes und Ernst Ingo Leupold\*

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

2-Oxopropanal (Methylglyoxal) **2** und seine Acetale sind wichtige technische Zwischenprodukte, z. B. zur Her-

[\*] Dr. H. Baltes, Dr. E. I. Leupold  
Hoechst Aktiengesellschaft  
D-6230 Frankfurt am Main 80