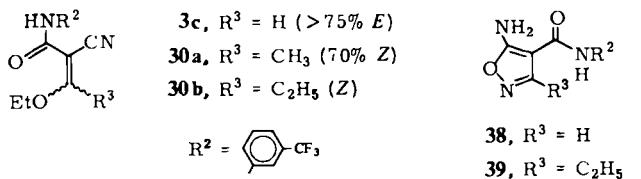


Die 3-Alkyl-Homologen von **3**, z. B. **30a**, reagieren mit den Guanidinen **6-9** unter Abspaltung von R^1H zu Pyrimidinonen oder Oxazinen (noch ungeklärt), mit Benzamidin **5** zu Pyrimidinonen.

Mit Hydroxylamin bilden **3** (z. B. **3c**) und **30** (z. B. **30b**) in Ethanol/NEt₃ 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 1,3-¹H, ¹³C-Kopplungskonstante.

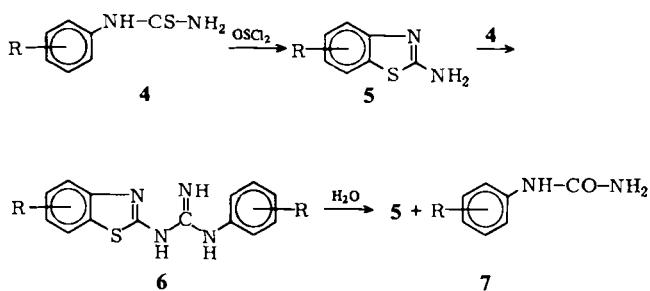
[3] A. W. Chow, D. R. Jakas, B. P. Trotter, N. M. Hall, J. R. E. Hoover, *J. Heterocycl. Chem.* 10 (1973) 71.

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**^[9]. In hoher Verdünnung mit anfangs im Unterschuss angewendetem Sulfinylchlorid sowie insbesondere aus acceptorsubstituierten Edukten (**4**, R=NO₂, 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).

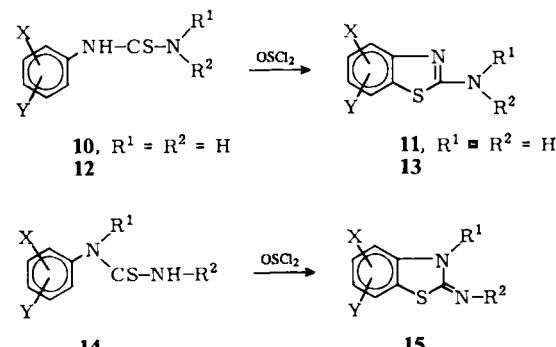


Tabelle 1-3 (Auszug). 2-Aminobenzothiazole **11**, 2-(Alkylamino)- und 2-(Dialkylamino)benzothiazole **13** sowie 3-substituierte 2-Iminobenzothiazoline **15** aus den Edukten **10**, **12** bzw. **14** mit Sulfinylchlorid im Überschuss (weitere Beispiele [9]). R.G. = Reingehalt.

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

Allgemeine Arbeitsvorschrift^[9]

In 5.6 mol OSCl_2 werden bei 50-55 °C unter Röhren 2 mol **10**, **12** oder **14**^[12] 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*

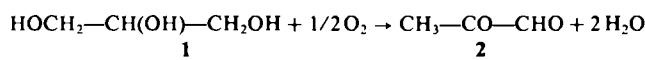
Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

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

stellung von Pyrethrum-Insektiziden^[1]. Industriell wird 2,6-nitro-4-phenyl-2-penten-4-ol in erster Linie aus 1,2-Propandiol hergestellt^[2].

Ein neuer einfacher Zugang zu **2** ist die Gasphasen-Oxidation von Glycerin **1** an speziell entwickelten Heterogenkatalysatoren zwischen 300 und 350°C^[3]. Primär entsteht vermutlich 1,3-Dihydroxyaceton, das sich sofort unter Wasserabspaltung in **2** umlagert^[4].



Als Reaktor dient ein von außen beheiztes, senkrecht angeordnetes Glasrohr (Durchmesser: 2 cm; Länge: 15 cm), das unten den Katalysator (15 cm³) und darüber eine Schicht aus Glaskugeln (Verdampfungszone) enthält. In die Verdampfungszone pumpt man von oben ein Gemisch aus Glycerin und Wasser. Der entstehende Dampf wird mit vorgeheiztem Stickstoff und Sauerstoff oder Luft gemischt und über den Katalysator geleitet. Die Verweilzeiten betragen 0.2 bis 0.5 s. Die Produkte werden in einer Kühlfaile kondensiert und durch HPLC analysiert.

Als katalytisch aktive Elemente eignen sich Vanadium, Molybdän, Silber und Zinn, insbesondere Kombinationen aus Vanadium und Silber. Die Elemente werden aus Lösungen ihrer Salze auf oberflächenarme Aluminosilikat-Träger aufgebracht, getrocknet und im Sauerstoffstrom oxidiert^[3].

Zwei charakteristische Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Als Neben- und Folgeprodukte entstehen vor allem Acrolein, Formaldehyd und Kohlendioxid.

Tabelle 1. Oxidation von Glycerin 1 in der Gasphase zu 2-Oxopropanal 2. Katalysator-Träger: Aluminosilikat (BET-Oberfläche ca. $1 \text{ m}^2/\text{g}$; Wasseraufnahme 30 Gew.-%).

	Versuch 1	Versuch 2
Katalysator [a]	3.2% V + 6.8% Ag	5% V + 5% Ag
Reaktionstemperatur [°C]	350	300
Molverhältnis O ₂ : 1	2 : 1	2 : 1
Molverhältnis H ₂ O : 1	5.1 : 1	5.1 : 1
2 - RZA [b]	186	193
2 - Selektivität [%]	55	72

[a] Angaben in Gew.-%. [b] Raum-Zeit-Ausbeute [g 2/(dm³ Katalysator · h)].

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 136]

- [1] H. J. Sanders, A. W. Taff, *Ind. Eng. Chem.* **46** (1954) 414.
 - [2] Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1973, Band VII/2a, S. 707f; B. K. Howe, F. R. F. Hardy, D. A. Clarke, DAS 1923048 (1969), Laporte Chemicals; H. Baltes, E. I. Leupold, DOS 3012004 (1981), Hoechst.
 - [3] H. Baltes, E. I. Leupold, DOS 2927524 (1981), Hoechst.
 - [4] M. Fedorunko, J. Königstein, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **34** (1969) 3881

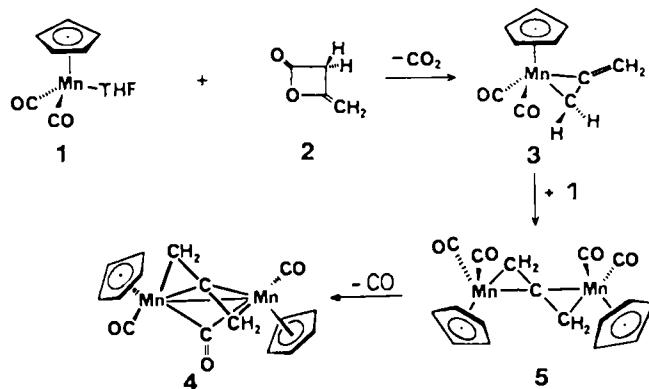
Metallinduzierte Decarboxylierung von Diketen – ein neuer Weg zu Allen-Komplexen^[1]

Von Wolfgang A. Herrmann, Josef Weichmann,
Manfred L. Ziegler und Heike Pfisterer
Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet*

In die Organometall-Chemie hat das leicht zugängliche, technisch wichtige^[2] Diketen **2** erstaunlicherweise bisher

keinen Eingang gefunden. Wir berichten über seine metall-induzierte Decarboxylierung, die übersichtliche und bequeme Synthesen von Allen-Komplexen ermöglicht.

Während die Pyrolyse von Diketen 550 °C erfordert und neben Keten nur Spuren Allen ergibt^[2], gelingt die Decarbonylierung unter dem Einfluß von substitutionslabilen Carbonylmetall-Verbindungen bereits unter milden Bedingungen; Allen wird dabei in das Organometall-Substrat inkorporiert. So führt die Umsetzung des Tetrahydrofuran-Komplexes 1 mit 2 im Überschuß bei –30 bis +25 °C unter zügiger CO₂-Entwicklung in 70% Ausbeute primär zum



einkernigen, durch Totalanalyse, IR-, $^1\text{H-NMR}$ - sowie Massenspektren charakterisierten neuen η^2 -Allen-Komplex 3. Der η^2 -Allen-Ligand fluktuiert nicht bezüglich der Metall-Ligand-Bindung [$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25 °C): δCH_2 = 6.19 (1 H), 5.66 (1 H), 2.53 (2 H); $\delta\text{C}_5\text{H}_5$ = 4.68 (5 H)]. Neben 3 bilden sich stets die zweikernigen Derivate 4 (< 3%, bereits bekannt¹⁷⁾) und 5 (< 10%) mit symmetrisch gebundenen, gewinkelten Allen-Brücken (Fig. 1, Tabelle 2).

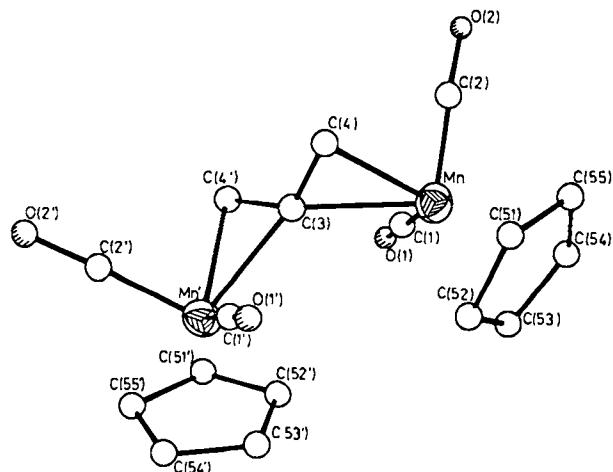


Fig. 1. Struktur des $\mu(\eta^2:\eta^2)$ -Allen-Komplexes **5** im Kristall. $R_w = 0.029$. Die Ebene der V-förmigen Allen-Brücke bildet mit dem MnMn-Vektor einen Winkel von 48.6° . Die $\eta^2:\eta^2$ -Koordination schließt bei der vorliegenden Stöchiometrie eine Metall-Metall-Bindung aus elektronischen Gründen aus; der Mn–Mn-Abstand ist erwartungsgemäß größer als 380 pm.

Tabelle 2 (Auszug). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 5.

- Mn—C(1) 177.8(6), Mn—C(2) 175.9(6), Mn—C(3) 214.6(3), Mn—C(4) 211.9(6), C(3)—C(4) 140.8(7), C(1)—O(1) 116.2(7), C(2)—O(2) 117.1(8); C(4)—C(3)—C(4') 129.5(8.0), C(1)—Mn—C(2) 87.1(0.3), Mn—C(4)—C(3) 71.8(3.0), Mn—C(3)—Mn' 131.3(0.4).

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, J. Weichmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Prof. Dr. M. L. Ziegler, H. Pfisterer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität D-6900 Heidelberg 1