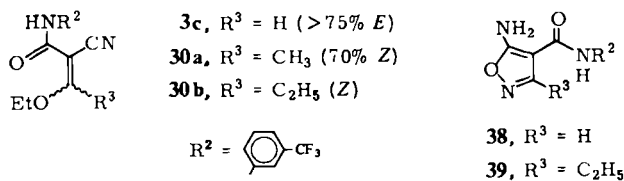


Die 3-Alkyl-Homologen von **3**, z. B. **30a**, reagieren mit den Guanidinen **6-9** unter Abspaltung von  $R^1H$  zu Pyrimidinonen oder Oxazinen (noch ungeklärt), mit Benzamidin **5** zu Pyrimidinonen.

Mit Hydroxylamin bilden **3** (z. B. **3c**) und **30** (z. B. **30b**) in Ethanol/ $NEt_3$  bei  $80^\circ C$  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 Synthese 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

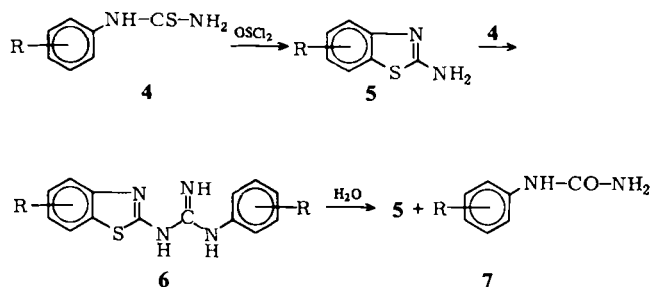
- [2] (Auszug) Die Zuordnung gelang anhand des NMR-Signals von 3-H und der  $1,3\text{-}^1H,^{13}C$ -Kopplungskonstante.  
 [3] A. W. Chow, D. R. Jakas, B. P. Trotter, N. M. Hall, J. R. E. Hoover, *J. Heterocycl. Chem.* 10 (1973) 71.

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

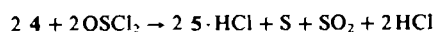
Von Theodor Papenfuhs\*

Professor Klaus Weissmehl 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 Unterschluß angewendetem Sulfinylchlorid sowie insbesondere aus acceptorsubstituierten Edukten (**4**,  $R = NO_2$ , Halogen, CN, COOR) entstehen daneben die Guanidine **6**, die wäßrig zu 2-Aminobenzothiazolen **5** und Arylthioharnstoffen **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).

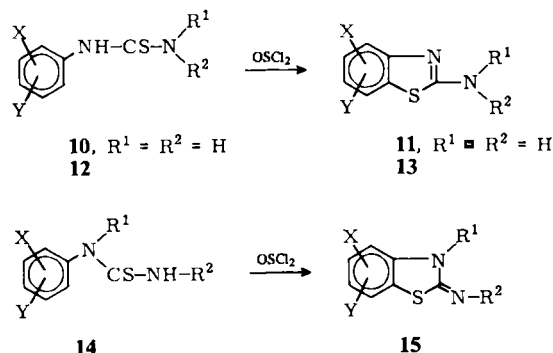


Tabelle 1-3 (Auszug). 2-Aminobenzothiazole **11**, 2-(Alkylamino)- und 2-(Dialkylamino)benzothiazole **13** sowie 3-substituierte 2-Iminobenzothiazoline **15** aus den Edukten **10**, **12** bzw. **14** mit Sulfinylchlorid im Überschuß (weitere Beispiele [9]). R.G. = Reingehalt.

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	<i>p</i> -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	H	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  $OSCl_2$  werden bei  $50\text{--}55^\circ C$  unter Rühren 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  $60\text{--}80^\circ C$  gerührt und filtriert. Das Filtrat wird mit 25proz. Ammoniak auf pH 8 gestellt; **11**, **13** bzw. **15** fallen aus und werden bei  $20^\circ C$  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. 4252963 (1981), Hoechst.

[12] T. Papenfuhs, Eur. Pat. 0005276 (1981), Hoechst.

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

Von Herbert Baltes und Ernst Ingo Leupold\*

Professor Klaus Weissmehl 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