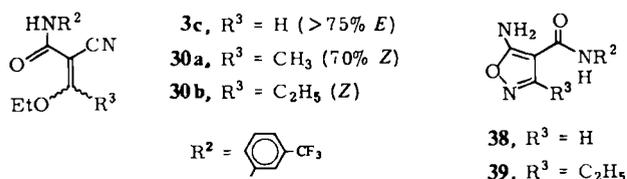


Die 3-Alkyl-Homologen von **3**, z. B. **30a**, reagieren mit den Guanidinen **6-9** unter Abspaltung von R¹H zu Pyrimidinonen oder Oxazinen (noch ungeklärt), mit Benzamidin **5** zu Pyrimidinonen.

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-ethoxyacrylamide **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.

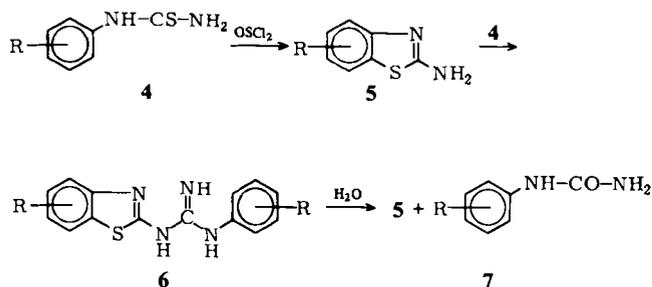
[3] A. W. Chow, D. R. Jakas, B. P. Trotter, N. M. Hall, J. R. E. Hoover, *J. Heterocycl. Chem.* 10 (1973) 71.

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 Unterschub 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).

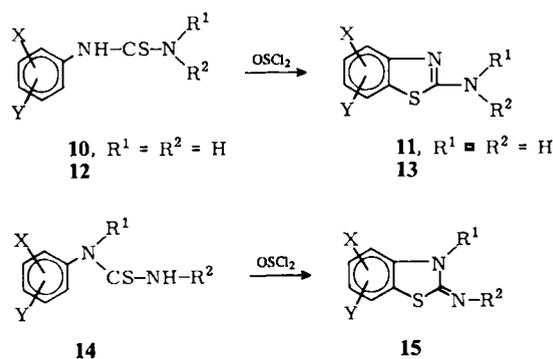


Tabelle 1-3 (Auszug). 2-Aminobenzothiazole **11**, 2-(Alkylamino)- und 2-(Dialkylamino)benzothiazole **13** sowie 3-substituierte 2-Iminobenzothiazoline **15** aus den Edukten **10**, **12** bzw. **14** mit Sulfinylchlorid im Überschuß (weitere Beispiele [9]). R.G. = Reingehalt.

| 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 OSCI₂ werden bei 50–55 °C unter Rühren 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. 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 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