

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

2-CHLOR-3,3-DICYAN-ACRYLSÄURE-ETHYLESTER, EIN VIELSEITIGES REAGENZ ZUM AUFBAU VON HETEROCYCLLEN

Walter Ried^a; Gernfried Beller^a

^a Laboratorium Niederrad, Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M., Frankfurt/Main

To cite this Article Ried, Walter and Beller, Gernfried(1987) '2-CHLOR-3,3-DICYAN-ACRYLSÄURE-ETHYLESTER, EIN VIELSEITIGES REAGENZ ZUM AUFBAU VON HETEROCYCLLEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 29: 2, 351 — 357

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648708080521

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708080521>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

2-CHLOR-3,3-DICYAN-ACRYLSÄURE-ETHYLESTER, EIN VIELSEITIGES REAGENZ ZUM AUFBAU VON HETEROCYCLLEN

WALTER RIED und GERNFRIED BELLER¹

*Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M., Laboratorium
Niederrad, Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt/Main 70*

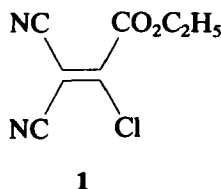
Leopold Horner, dem kreativen Meister der organisch-chemischen Präparierkunst zum 75. Geburtstag mit den besten Wünschen in Freundschaft gewidmet.

(Received March 27, 1986)

2-Chloro-3,3-dicyano-acrylic-acid-ethylester **1** reacts with bisnucleophilic reagents to the heterocyclic compounds **2**, **3**, **5a-b** and **6**. With *N,N*-dialkylcyanamides the carbimidoyl chlorides **7a-d** are obtained, which with mono- resp. bisnucleophiles lead to the substitution products **8a-b**, **9a-c** and **10a-c** resp. the heterocycles **11a-c**, **12a-d** and **13a-d**.

2-Chlor-3,3-dicyan-acrylsäure-ethylester **1** reagiert mit geeigneten bisnucleophilen Reagenzien zu den Heterocyclen **2**, **3**, **5a-b** und **6**. Die Reaktion mit *N,N*-Dialkylcyanamiden führt zu den Chlorformamidinen **7a-d**. Diese liefern mit Mono- bzw. Bisnucleophilen die Substitutionsprodukte **8a-b**, **9a-c** und **10a-c** bzw. die Heterocyclen **11a-c**, **12a-d** und **13a-d**.

2-Chlor-3,3-dicyan-acrylsäure-ethylester **1**^{2,3} ist aufgrund seiner vier elektrophilen Zentren zum Aufbau zahlreicher Heterocyclen geeignet.



Bisnucleophile Verbindungen können sich mit **1** in basischem Milieu (Triethylamin) unter Chlorwasserstoffabspaltung und nachfolgendem Angriff am Estercarbonyl-C-Atom bzw. am cis-ständigen Nitril-C-Atom zu verschiedenartigen Heterocyclen umsetzen.

Thioglykolsäuremethylester reagiert mit **1** unter Chlorwasserstoffabspaltung über die Stufe des Substitutionsproduktes und nachfolgendem Angriff der S-Methylengruppe am Nitril-C-Atom in mäßiger Ausbeute zu dem Thiophenderivat **2**, welches im UV-Licht mit blauer Farbe fluoresziert.

Die Umsetzung von o-Phenylendiamin mit **1** führt zu dem orangefarbenen

Chinoxalinonderivat **3**. Der Sekundärangriff der zweiten Aminogruppe erfolgt in diesem Fall am Carbonyl-C-Atom.

In analoger Weise reagiert **1** mit den Dialkylschwefeldiimididen **4a** und **4b**^{4,5} unter äquimolarem Zusatz von Triethylamin in guten Ausbeuten zu den 1,2,5-Thiadiazolen **5a** und **5b**.

Bei der Umsetzung mit Dibenzylschwefeldiimidid **4c** erhält man unter gleichen Bedingungen lediglich das ringoffene Substitutionsprodukt **6**.

Bei der Reaktion von **1** mit *N,N*-Dialkylcyanamiden und einer Reaktionstemperatur von 60 °C lassen sich die *N*-Vinyl-chlorformamidine **7a-d** isolieren. Bei höheren Reaktionstemperaturen werden andere Produkte erhalten, über die wir gesondert berichten werden.

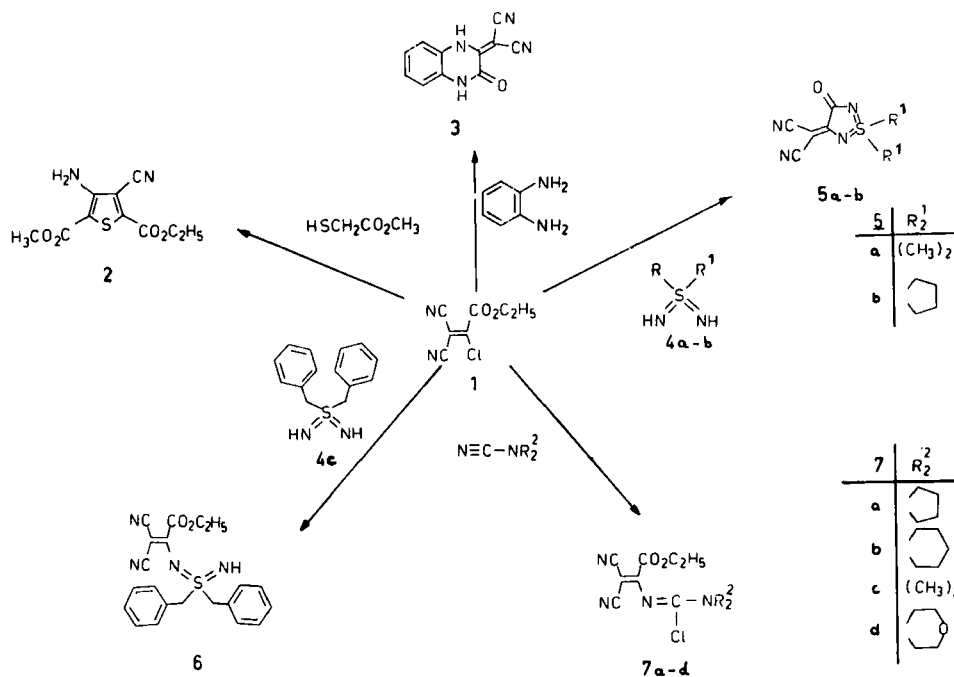


BILD 1

Die *N*-Vinyl-chlorformamidine **7** setzen sich mit Mononucleophilen unter Chlorwasserstoffabspaltung zu den entsprechenden Substitutionsprodukten um. Geeignete bifunktionelle Nucleophile reagieren mit **7a-d** nach der Substitution des Chloratoms entweder unter Freisetzung von Ethanol am Carbonyl-C-Atom oder unter Abspaltung von Malodinitril, welches in Substanz nicht isoliert werden konnte, zu heterocyclischen Verbindungen.

Das Chlorformamidin **7a** setzt sich mit Natrium-dialkyl-dithiocarbamaten zu den Substitutionsprodukten **8a** und **8b** um.

Thiophenol reagiert mit **7a-c** zu den gut kristallisierenden Isothioharnstoffen **9a-c**.

Die Umsetzung von **7a-c** mit Piperidin führt zu den entsprechenden Guanidinen **10a-c**.

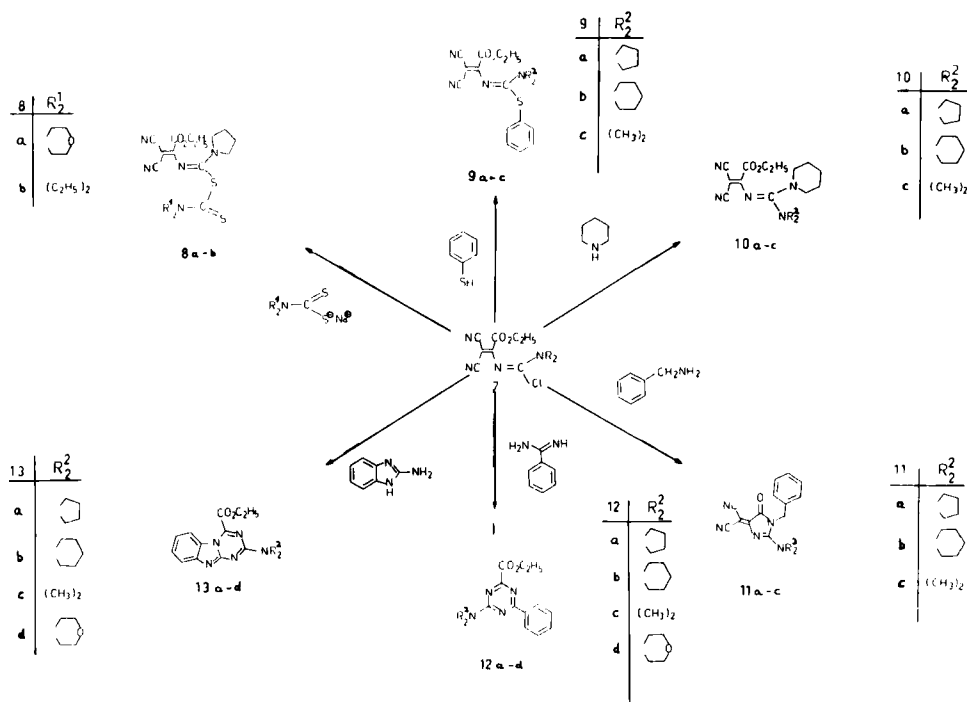


BILD 2

Die stereochemischen Eigenschaften der Chlorformamide **7a-d** bzw. der Substitutionsprodukte **8a-b**, **9a-c** und **10a-c** wurden nicht näher untersucht.

Benzylamin reagiert mit **7a-c** über die Stufe der Guanidinderivate unter Ethanolabspaltung direkt zu den Imidazolonderivaten **11a-c**.

Die Chlorformamide **7a-d** setzen sich mit Benzamidin nach Substitution des Chloratoms unter Abspaltung von Malodinitril zu den Triazinen **12a-d** um.

Die Reaktion von **7a-d** mit 2-Aminobenzimidazol führt ebenfalls unter Abspaltung von Malodinitril in guten Ausbeuten zu den Benzimidazolotriazinen **13a-d**, die im UV-Licht mit grüner Farbe fluoreszieren [UV(Ethanol): Benzimidazolotriazin **13a**: 238 nm (4.46), 255 nm (4.42), 372 nm (3.88)].

Über die Reaktion von **7** mit 5-Aminotetrazol ist an anderer Stelle schon berichtet worden.⁶

Wir danken der Degussa und der Höchst AG für Chemikalienspenden. G. Beller dankt der Hermann-Schlosser-Stiftung für ein Stipendium und Herrn Dr. H. Langhammer (Beilstein-Institut) für Beratung in Nomenklaturfragen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Apparat 6304 der Fa. Elektrothermal. – IR-Spektren: Perkin Elmer-Gerät 398; KBr-Preßlinge. – ¹H-NMR-Spektren: Varian-Gerät EM 360, 60 MHz; TMS innerer Standard; [D₆] DMSO und CDCl₃ als Lösungsmittel. – UV-Spektren: Beckmann, Modell DB-GT. – Elementaranalysen: Heraeus CHN-Rapid. – Kieselgel 60 der Fa. Macherey-Nagel; 0.063–0.2 mm/70–230 mesh ASTM. – Eluationsmittel: Chloroform – Essigester 9:1. – Analytische Daten und Namen der dargestellten Verbindungen s. Tab. 1,2.

TABLE 1
Namen, Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. °C (Ausb. in %)	Aussehen	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		
					C	H	N
2	3-Amino-4-cyan-thiophen-2,5-dicarbonsäure-5-ethylester-2-methylester	209–211, Zers. (16)	orange, mikro-kristallin	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₄ S (254.3)	Ber. 47.24 Gef. 47.37	3.96 3.96	11.02 10.96
3	2-(Dicyanomethylen)-3,4-dihydro-1H-chinoxalin-3-on	330, Zers. (70)	orange Nadeln	C ₁₁ H ₆ N ₄ O (210.2)	Ber. 62.86 Gef. 62.63	2.88 3.10	26.65 26.62
5a	4-(Dicyanomethylen)-1,1-dimethyl-1λ ⁴ -1,2,5-thiadiazolium-3-olat	145, Zers. (72)	gelb, mikro-kristallin	C ₇ H ₆ N ₄ OS (194.2)	Ber. 43.29 Gef. 43.51	3.11 3.39	28.85 28.61
5b	5λ ⁴ -Thia-1,4-diaza-spiro-[4.4]nona-1,4-dienium-3-olat	140, Zers. (79)	gelb, mikro-kristallin	C ₉ H ₈ N ₄ OS (220.3)	Ber. 49.08 Gef. 48.83	3.66 3.93	25.44 25.26
6	2-[Dibenzyl-imino-A ⁶ -sulfanylidenamino]-3,3-dicyan-acrylsäure-ethylester	111 (45)	rote Stäbchen	C ₂₁ H ₂₀ N ₄ O ₂ S (392.5)	Ber. 64.27 Gef. 64.03	5.14 5.22	14.27 14.23
7a	2-[Chlor-pyrrolidino-methylenamino]-3,3-dicyan-acrylsäure-ethylester	58 (74)	gelbe Blättchen	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₄ O ₂ (280.7)	Ber. 51.35 Gef. 51.27	4.67 4.60	19.96 19.77
7b	2-[Chlor-piperidino-methylenamino]-3,3-dicyan-acrylsäure-ethylester	63 (53)	gelbe Quader	C ₁₃ H ₁₅ ClN ₄ O ₂ (294.8)	Ber. 52.98 Gef. 52.98	5.13 5.13	19.01 18.91
7c	2-[Chlor-dimethylamino-methylenamino]-3,3-dicyan-acrylsäure-ethylester	51 (61)	bläßgelbe Quader	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄ O ₂ (254.7)	Ber. 47.16 Gef. 47.06	4.35 4.36	22.00 21.72
7d	2-[Chlor-morpholino-methylenamino]-3,3-dicyan-acrylsäure-ethylester	64–65 (49)	gelbe Quader	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₄ O ₃ (296.7)	Ber. 48.58 Gef. 48.33	4.42 4.42	18.88 18.63
8a	3,3-Dicyan-2-[(morpholino-4-thiocarbonylmercapto)-pyrrolidino-methylenamino]-acrylsäure-ethylester	121–122, Zers. (96)	gelbe Stäbchen	C ₁₇ H ₂₁ N ₅ O ₃ S ₂ (407.5)	Ber. 50.11 Gef. 49.96	5.19 5.24	17.19 17.25
8b	3,3-Dicyan-2-[(diethyl-amino-4-thiocarbonylmercapto)-pyrrolidino-methylenamino]-acrylsäure-ethylester	104 (63)	orange gelbe Nadeln	C ₁₇ H ₂₃ N ₅ O ₂ S ₂ (393.5)	Ber. 51.89 Gef. 51.89	5.98 5.75	17.80 17.51
9a	3,3-Dicyan-2-[phenylmercapto-pyrrolidino-methylenamino]-acrylsäure-ethylester	100–101 (95)	hellgelbe Blättchen	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₂ S (354.4)	Ber. 61.00 Gef. 60.94	5.12 5.16	15.81 15.61
9b	3,3-Dicyan-2-[phenylmercapto-piperidino-methylenamino]-acrylsäure-ethylester	112–114 (86)	orange gelbe Blättchen	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₂ S (368.5)	Ber. 61.94 Gef. 61.97	5.47 5.52	15.21 15.08
9c	3,3-Dicyan-2-[dimethyl-amino-phenylmercapto-methylenamino]-acrylsäure-ethylester	107 (90)	gelbe Nadeln	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₂ S (328.4)	Ber. 58.52 Gef. 58.49	4.91 4.92	17.06 16.85
10a	3,3-Dicyan-2-[piperidino-pyrrolidino-methylenamino]-acrylsäure-ethylester	160 (83)	hellgelbe Nadeln	C ₁₇ H ₂₃ N ₅ O ₂ (329.4)	Ber. 61.99 Gef. 61.94	7.04 7.09	21.26 21.14
10b	3,3-Dicyan-2-[dipiperidino-methylenamino]-acrylsäure-ethylester	181 (87)	farbloße Blättchen	C ₁₈ H ₂₅ N ₅ O ₂ (343.4)	Ber. 62.95 Gef. 62.76	7.34 7.20	20.39 20.50

TABLE I (Continued)

Nr.	Name	Schmp. °C (Ausb. in %)	Aussehen	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		
					C	H	N
10c	3,3-Dicyan-2-{dimethylamino-piperidino-methylenamino}-acrylsäure-ethylester	127 (84)	farblose Nadeln	C ₁₅ H ₂₁ N ₅ O ₂ (303.4)	Ber. 59.39 Gef. 59.39	6.98 6.82	23.09 22.85
11a	[1-Benzyl-5-oxo-2-pyrrolidino-1,5-dihydro-imidazol-4-yliden]-malononitril	246–248 (72)	orange, mikro- kristallin	C ₁₇ H ₁₅ N ₅ O (305.3)	Ber. 66.87 Gef. 66.91	4.95 5.04	22.94 22.85
11b	[1-Benzyl-5-oxo-2-piperidino-1,5-dihydro-imidazol-4-yliden]-malononitril	217 (72)	gelb, mikro- kristallin	C ₁₈ H ₁₇ N ₅ O (319.4)	Ber. 67.70 Gef. 67.57	5.37 5.43	21.93 21.72
11c	[1-Benzyl-2-dimethylamino-5-oxo-1,5-dihydro-imidazol-4-yliden]-malononitril	213–214 (79)	gelb, mikro- kristallin	C ₁₅ H ₁₃ N ₅ O (279.3)	Ber. 64.51 Gef. 64.68	4.69 4.85	25.07 25.09
12a	4-Phenyl-6-pyrrolidino-1,3,5-triazin-2-carbonsäure-ethylester	124 (70)	hellgelbe Stäbchen	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₂ (298.4)	Ber. 64.41 Gef. 64.22	6.08 6.04	18.78 18.63
12b	4-Phenyl-6-piperidino-1,3,5-triazin-2-carbonsäure-ethylester	129 (82)	orange gelbe Stäbchen	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₂ (312.4)	Ber. 65.37 Gef. 65.12	6.45 6.45	17.94 17.70
12c	4-Dimethylamino-6-phenyl-1,3,5-triazin-2-carbonsäure-ethylester	87 (64)	hellgelbe Stäbchen	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₂ (272.3)	Ber. 61.75 Gef. 61.48	5.92 5.96	20.57 20.67
12d	4-Morpholino-6-phenyl-1,3,5-triazin-2-carbonsäure-ethylester	120–121 (79.5)	orange Stäbchen	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₃ (314.4)	Ber. 61.14 Gef. 60.86	5.77 5.79	17.82 17.69
13a	2-Pyrrolidino-benzo[4,5]-imidazo[1,2-a](1,3,5)triazin-4-carbonsäure-ethyl-ester	155 (75)	gelbe Stäbchen	C ₁₆ H ₁₇ N ₅ O ₂ (311.4)	Ber. 61.72 Gef. 61.68	5.50 5.77	22.49 22.59
13b	2-Piperidino-benzo[4,5]-imidazo[1,2-a](1,3,5)triazin-4-carbonsäure-ethyl-ester	157–158 (77)	gelbe Nadeln	C ₁₇ H ₁₉ N ₅ O ₂ (325.4)	Ber. 62.76 Gef. 62.52	5.89 5.90	21.52 21.24
13c	2-Dimethylamino-benzo[4,5]-imidazo[1,2-a](1,3,5)triazin-4-carbonsäure-ethyl-ester	142 (65)	gelbe Stäbchen	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₂ (285.3)	Ber. 58.94 Gef. 58.68	5.30 5.36	24.55 24.40
13d	2-Morpholino-benzo[4,5]-imidazo[1,2-a](1,3,5)triazin-4-carbonsäure-ethyl-ester	244–245 (70)	gelbe Stäbchen	C ₁₆ H ₁₇ N ₅ O ₃ (327.4)	Ber. 58.71 Gef. 58.86	5.23 5.37	21.39 21.55

3-Amino-4-cyan-thiophen-2,5-dicarbonsäure-5-ethylester-2-methylester **2**: 0.92 g (5 mmol) **1** in 30 ml absol. Dimethoxyethan (DME) werden bei 5 °C mit 0.51 g (5 mmol) Triethylamin und 0.53 g (5 mmol) Thioglykolsäuremethylester versetzt und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft und das verbleibende Öl dreimal mit heißem Benzol digeriert. Das nach Verdampfen des Benzols erhaltene Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert.

2-(Dicyanomethylen)-3,4-dihydro-1H-chinoxalin-3-on **3**: 0.27 g (2.5 mmol) *o*-Phenylendiamin und 0.26 g (2.5 mmol) Triethylamin werden in 20 ml absol. Diethylether aufgenommen und es werden 0.46 g (2.5 mmol) **1** unter Eiskühlung zugegeben. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemp. wird die Lösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Methanol-Wasser 1:1 digeriert. Das verbleibende Produkt wird aus heißem Acetonitril umkristallisiert.

TABLE II
Spektropische Eigenschaften einiger Verbindungen

Nr.	IR [cm ⁻¹]	¹ H-NMR (TMS intern); δ-Werte
2	3420 (NH), 3320 (NH), 3200 (NH), 2980–2940 (Alkyl), 2220 (C≡N), 1720 (C=O), 1680 (C=O), 1615 (C=C bzw. C=N)	([D ₆]DMSO): 1.2–1.5 (t, 3H, CH ₃ des Ethylesters), 3.82 (s, 3H, CH ₃), 4.22–4.55 (q, 2H, CH ₂), 7.6 (s, 2H, NH ₂)
3	3300–2850 (assoziierte OH bzw. NH), 2220 (C≡N), 2210 (C≡N), 2180 (C≡N), 1675 (C=O), 1630 (C=C bzw. C=N)	([D ₆]DMSO): 7.13–7.22 (m, 3H, arom. H), 7.63–7.66 (d, 1H, arom. H), 12.25 (s, 1H, OH bzw. NH), 12.33 (s, 1H, OH bzw. NH)
5a	3010–2905 (Alkyl), 2220 (C≡N), 2210 (C≡N), 1690 (C=O)	([D ₆]DMSO): 3.98 (s, 6H, CH ₃)
7b	3000–2830 (Alkyl), 2215 (C≡N), 2210 (C≡N), 1725 (C=O), 1600 (C=N bzw. C=C)	(CDCl ₃): 1.2–1.52 (t, 3H, CH ₃), 1.6–1.95 (m, 6H, 3 CH ₂ -Gruppen von Piperidin), 3.6–4.0 (m, 4H, CH ₂ (Piperidin)), 4.15–4.6 (q, 2H, CH ₂)
8a	2980–2860 (Alkyl), 2220 (C≡N), 1720 (C=O), 1560 (C=C bzw. C=N)	(CDCl ₃): 1.2–1.6 (t, 3H, CH ₃), 1.9–2.3 (m, 4H, CH ₂ (Pyrrolidin)), 3.6–4.2 (m, 12H, 8H von Morphinol, 4H Pyrrolidin), 4.1–4.6 (q, 2H, CH ₂)
9a	3040 (Aryl), 2970–2840 (Alkyl), 2200 (C≡N), 2180 (C≡N), 1730 (C=O), 1580 (C=N bzw. C=C)	([D ₆]DMSO): 1.15–1.5 (t, 3H, CH ₃), 1.9–2.25 (m, 4H, Pyrrolidin), 3.5–3.85 (m, 4H, Pyrrolidin), 4.0–4.4 (q, 2H, CH ₂), 7.45 (s, 5H, arom. H)
10b	2980–2840 (Alkyl), 2205 (C≡N), 2195 (C≡N), 1725 (C=O), 1550 (C=N bzw. C=C)	(CDCl ₃): 1.2–1.5 (t, 3H, CH ₃), 1.4–1.9 (m, 12H, Piperidin), 3.1–3.5 (m, 8H, Piperidin), 4.1–4.55 (q, 2H, CH ₂)
11c	3030 (Aryl), 2980–2930 (Alkyl), 2220 (C≡N), 2200 (C≡N), 1750 (C=O), 1650 (C=N bzw. C=C), 1570 (C=N bzw. C=C)	([D ₆]DMSO): 3.3 (s, 6H, CH ₃), 5.05 (s, 2H, CH ₂), 7.37 (s, 5H, arom. H)
12b	3040 (Aryl), 2980–2940 (Alkyl), 1725 (C=O), 1580 (C=N bzw. C=C), 1550 (C=N bzw. C=C)	(CDCl ₃): 1.2–1.6 (t, 3H, CH ₃), 1.5–1.9 (m, 6H, Pip.), 3.8–4.15 (m, 4H, Pip.), 4.2–4.7 (q, 2H, CH ₂), 7.3–7.65 (m, 3H, arom. H), 8.3–8.6 (m, 2H, arom. H)
13a	3040 (Aryl), 2960–2860 (Alkyl), 1730 (C=O), 1620 (C=N bzw. C=C), 1560 (C=N bzw. C=C)	([D ₆]DMSO): 1.15–1.45 (t, 3H, CH ₃), 1.7–2.1 (m, 4H, Pyrr.), 3.6–3.9 (m, 4H, Pyrr.), 4.1–4.5 (q, 2H, CH ₂), 7.25–8.1 (m, 4H, arom. H)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5a, 5b und 6: 0.37 g (2 mmol) **1** werden zu einer Lösung von 2 mmol des entsprechenden *S,S*-Dialkylschwefeldiimides **4a–c** und 0.2 g (2 mmol) Triethylamin in absol. DME getropft. Die Lösung wird nach zweitägigem Rühren bei Raumtemp. i.Vak. eingedampft und der Rückstand in 10 ml Ethanol aufgenommen. Das Produkt kristallisiert in der Kälte aus und wird aus DMF–Ethanol (**5a** und **5b**) bzw. Diethylether–Petrolether (**6**) umkristallisiert.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Chlorformamidine 7a–d: 2.3 g (12.5 mmol) **1** werden mit 12.5 mmol des entsprechenden Dialkylcyanamides bei 60 °C verschmolzen (Reaktionszeiten: **7a**: 20 h; **7b**: 40 h; **7c**: 30 h; **7d**: 48 h). Die dunkelbraunen Schmelzen werden in Chloroform–Essigester 9 : 1 aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt (Säulenlänge 30 cm; φ 2.5 cm). Die erhaltenen gelben Öle bringt man mit Ether–Cyclohexan zur Kristallisation. Die Chlorformamidine **7a**, **7b** und **7d** werden aus Chloroform–Petrolether, **7c** aus Diethylether–Petrolether umkristallisiert.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 8a und 8b: 0.56 g (2 mmol) **7a** und 2 mmol des entsprechenden Natriumdithiocarbamates werden in 30 ml absol. DME zwei Tage bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene Natriumchlorid wird abfiltriert, das Filtrat i.Vak. eingedampft und der Rückstand aus Methanol–Wasser umkristallisiert.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Isothioharnstoffe 9a–c: 0.22 g (2 mmol) Thiophenol werden zu einer Lösung von 2 mmol **7a–c** und 0.2 g (2 mmol) Triethylamin in 30 ml absol. DME getropft. Nach fünfständigem Rühren bei Raumtemp. verdampft man das Lösungsmittel i.Vak., nimmt den Rückstand in 20 ml Methanol auf und bringt **9a–c** durch Zugabe von Wasser zur Kristallisation.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Guanidinderivate 10a–c: 2 mmol **7a–c** in 30 ml absol. DME werden tropfenweise mit 0.34 g (4 mmol) Piperidin versetzt. Die Lösung wird fünf Stunden bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i.Vak. wird der Rückstand mehrmals mit heißem Benzol digeriert. Die daraus isolierten Produkte werden aus Methanol–Wasser umkristallisiert.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Imidazolonderivate 11a–c: 0.43 g (4 mmol) Benzylamin werden zu einer Lösung von 2 mmol 7a–c in 30 ml absol. DME getropft. Die Lösung wird sechs Stunden bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel i.Vak. verdampft und der Rückstand mit kaltem Ethanol gewaschen. Die Imidazolone 11a–c lassen sich aus Acetonitril umkristallisieren.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Triazine 12a–d: Ein Gemisch aus 2 mmol 7a–d, 0.32 g (2 mmol) Benzamidinhydrochlorid und 0.4 g (4 mmol) Triethylamin werden drei Tage bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird i.Vak. eingedampft, der Rückstand in Chloroform–Essigester 9:1 aufgenommen und über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Säulenlänge 20 cm; ϕ 2.5 cm). Die Triazine 12a–d werden aus Chloroform–Petrolether umkristallisiert.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Benzimidazolotriazine 13a–d: Zu 0.27 g (2 mmol) 2-Aminobenzimidaol und 0.2 g (2 mmol) Triethylamin in 20 ml absol. DME wird eine Lösung von 2 mmol 7a–d in 10 ml absol. DME getropft. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemp. wird das Gemisch i.Vak. bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Chloroform–Essigester 9:1 aufgenommen und über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Säulenlänge 20 cm; ϕ 2.5 cm). Die erhaltenen Produkte 13a–d lassen sich aus Acetonitril–Ether umkristallisieren.

LITERATUR

1. G. Beller, Diplomarbeit, Univ. Frankfurt/M. (1984).
2. R. Schenck und H. Finken, *Liebigs Ann. Chem.*, **462**, 158 (1928).
3. K. Friedrich und H. K. Thieme, *Synthesis*, 111 (1973).
4. J. A. Coglianò und G. L. Braude, *J. Org. Chem.*, **29**, 1397 (1964).
5. M. Haake, *Tetrahedron Letters*, 4449–4450 (1970).
6. W. Ried, G. Beller, B. Kümbel und D. Kuhnt, *Synthesis* 311 (1985).