

Synthese von 5-Ring-Heterocyclen aus Maleinimiden

Karl-Heinz Etbach,* Heinz Eilingsfeld

Farbenlaboratorium der BASF AG, D-6700 Ludwigshafen, Federal Republic of Germany

Synthesis of Five-Membered Heterocycles from Maleimides

New heterocycles containing maleimide building blocks were prepared via 2-chloro-3-cyanomaleimide or 2,3-dichloromaleimides as key intermediates. Of the heterocyclic amines thus prepared, the following systems are useful as diazo components for preparing disperse dyes: 5-aminopyrazole-3,4-dicarboximides **5**, 4-amino-5-alkoxycarbonylthiophene-2,3-dicarboximides **7**, 5-aminoisothiazole-3,4-dicarboximides **9**, 5-aminoisothiazole-3,4-dicarboxamide (**10**), 5-amino-3,4-dicyanoisothiazole (**12**), 5-amino-4-cyanothiophene-2,3-dicarboximides **15**, and 2-aminothiazole-4,5-dicarboximides **17**.

Bei der Entwicklung von Wirkstoffen und Farbstoffen^{1,2} werden in der chemischen Industrie zunehmend Heterocyclen eingesetzt. Diese gestatten in der Regel eine bessere Anpassung an komplexe Eigenschaftsprofile. Im Rahmen der Entwicklung von Farbstoffen richteten wir unser Interesse auf Heterobicyclen³, insbesondere auf die Synthese von 5-Ring/5-Ring-Heterobicyclen⁴. Im folgenden berichten wir über die Synthese weiterer Verbindungen dieses Typs, die als Baustein Maleinimide enthalten. Nach Ringöffnung des Dicarboximid-Ringes sind daraus z. B. hochsubstituierte Isothiazole einfach zugänglich.

Als einfache Ausgangsmaterialien boten sich in 2,3-Position funktionalisierte Maleinimide an, z. B. das 2-Chlor-3-cyanomaleinimid⁵ oder *N*-substituierte 2,3-Dichlormaleinimide⁶.

2-Chlor-3-cyanomaleinimid reagiert mit Anilin oder Piperidin unter Substitution des Cl-Atoms⁵. Für die Umsetzung mit Nucleophilen wie Ammoniak, Hydrazinen oder Ethyl-mercaptoacetat (Schema A, Tabelle 1) ist es nach unserer Erfahrung

vorteilhafter, die weniger reaktiven 2-Cyano-3-methoxymaleinimide⁵ **1** als Ausgangsmaterial einzusetzen.

Mit den Hydrazinen **3a, b** gelingt, abhängig vom verwendeten Lösungsmittel und der Art der Substituenten R¹ und R², die Isolierung der ringoffenen Hydrazone **4a** und **4b**, welche unter Säure-Katalyse zu den Pyrazolen **5a** und **5b** cyclisiert werden

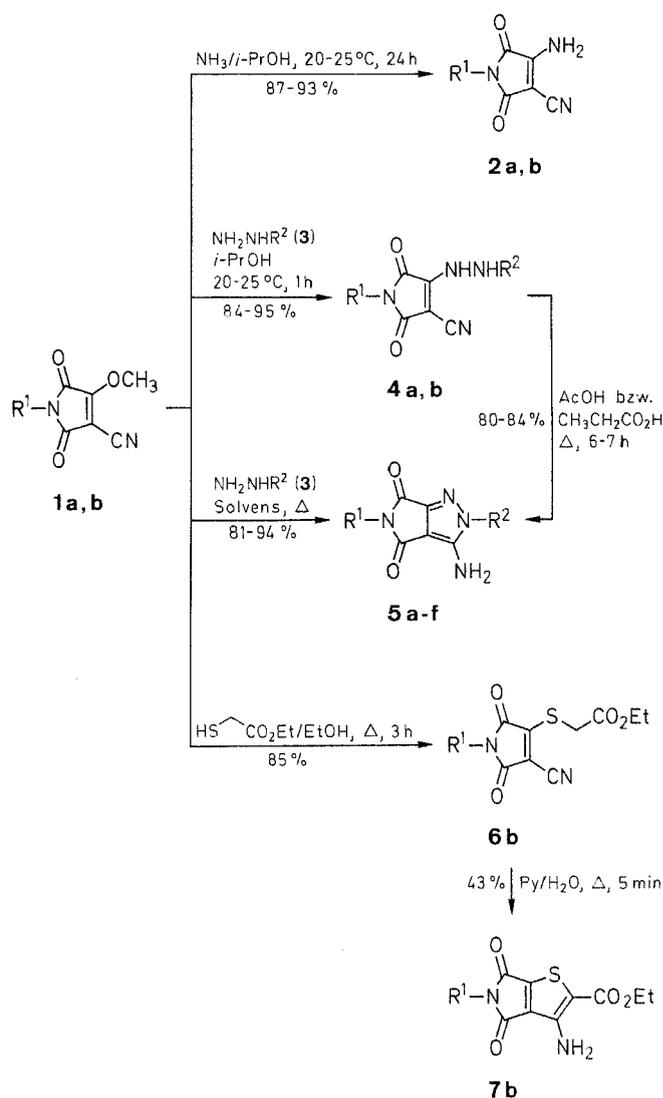


Tabelle 1. Maleinimid-Derivate **2**, **4**, **5** aus 2-Cyano-3-methoxymaleinimiden **1a, b** und Ammoniak bzw. Hydrazinen **3a-d**

Verbindung	Lösungsmittel	Reaktionszeit (h)	Ausbeute (%)	F _p (°C)	Summenformel ^a
2a	<i>i</i> -PrOH	24	93	> 300	C ₅ H ₃ N ₃ O ₂ (137.1)
2b	<i>i</i> -PrOH	24	87	284 (2-Methoxyethanol)	C ₆ H ₅ N ₃ O ₂ (151.1)
4a	<i>i</i> -PrOH	1	94	> 300	C ₅ H ₄ N ₄ O ₂ (152.1)
4b	<i>i</i> -PrOH	1	84	223	C ₈ H ₈ N ₄ O ₃ (208.2)
5a	AcOH	7	80 ^b	> 300	C ₅ H ₄ N ₄ O ₂ (152.1)
5b	C ₂ H ₅ CO ₂ H	6	75 ^b	> 296	C ₈ H ₈ N ₄ O ₃ (208.2)
5c	<i>n</i> -BuOH	4	94	286	C ₆ H ₆ N ₄ O ₂ (166.1)
5d	AcOH	12	81	294	C ₁₁ H ₈ N ₄ O ₂ (228.2)
5e	<i>n</i> -BuOH	6	87	254 (AcOH)	C ₈ H ₇ N ₅ O ₂ (205.2)
5f	<i>n</i> -BuOH	6	89	219 (AcOH)	C ₉ H ₆ N ₅ O ₂ (219.2)

^a Zufriedenstellende Mikroanalysen erhalten: C ± 0.3, H ± 0.3, N ± 0.35, O ± 0.3.

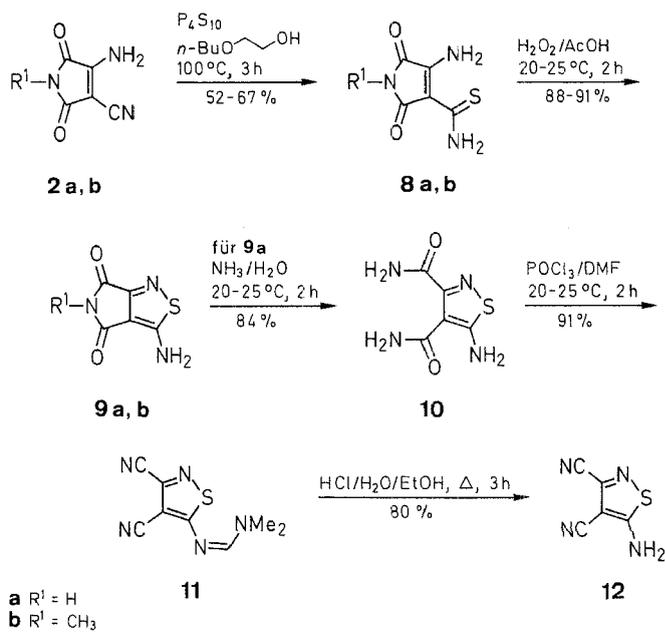
^b Ausbeute der Zweistufenreaktion **1** → **4** → **5**.

	1, 2, 6, 7 R ¹	3 R ²	3 R ²
a	H	a H	c C ₆ H ₅
b	CH ₃	b COCH ₃	d CH ₂ CH ₂ CN
	R ¹	R ²	R ¹ R ²
4a/5a	H	H	5d H
4b/5b	CH ₃	COCH ₃	5e H
5c	CH ₃	H	5f CH ₃
			C ₆ H ₅
			CH ₂ CH ₂ CN
			CH ₂ CH ₂ CN

Schema A

Tabelle 2. Spektrometrische Daten der Verbindungen 2, 4 und 5

Verbindung	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (DMSO- <i>d</i> ₆) δ , <i>J</i> (Hz)
2a	3275, 3120, 2220, 1782, 1725, 1650	
2b	3285, 3122, 2220, 1780, 1725, 1605	2.9 (s, 3H, CH ₃); 8.97 (br s, 1H, NH); 9.43 (br s, 1H, NH)
4a	3120, 2200, 1670	8.0 (br)
4b	3220, 2250, 1720, 1660	1.9 (s, 3H, CH ₃); 2.85 (s, 3H, CH ₃); 10.42 (s, 1H, NH)
5a	3373, 3173, 1754, 1687, 1659, 1594, 1555	
5b	3287, 3246, 1706, 1638	
5c	3400, 3200, 1720, 1670	2.87 (s, 3H, CH ₃); 6.62 (s, 2H, NH ₂); 11.65 (s, 1H, NH)
5d	3440, 3220, 1670	6.87 (s, 2H, NH ₂); 7.48 (s, 5H _{arom})
5e	3230, 2280, 1740, 1660, 1630, 1570	3.00 (t, 2H, <i>J</i> = 7, CH ₂); 4.29 (t, 2H, <i>J</i> = 7, CH ₂); 7.08 (s, 2H, NH ₂); 10.18 (s, 1H, NH)
5f	3380, 3220, 2280, 1775, 1715, 1670, 1610, 1567	2.86 (s, 3H, CH ₃); 2.96 (t, 2H, <i>J</i> = 7, CH ₂); 4.22 (t, 2H, <i>J</i> = 7, CH ₂); 7.04 (s, 2H, NH ₂)



Scheme B

können. Die Pyrazole **5c–f** entstehen direkt aus **1a** bzw. **1b** durch Erhitzen mit dem jeweiligen Hydrazin **3a, c, d** in einem alkoholischen Lösungsmittel.

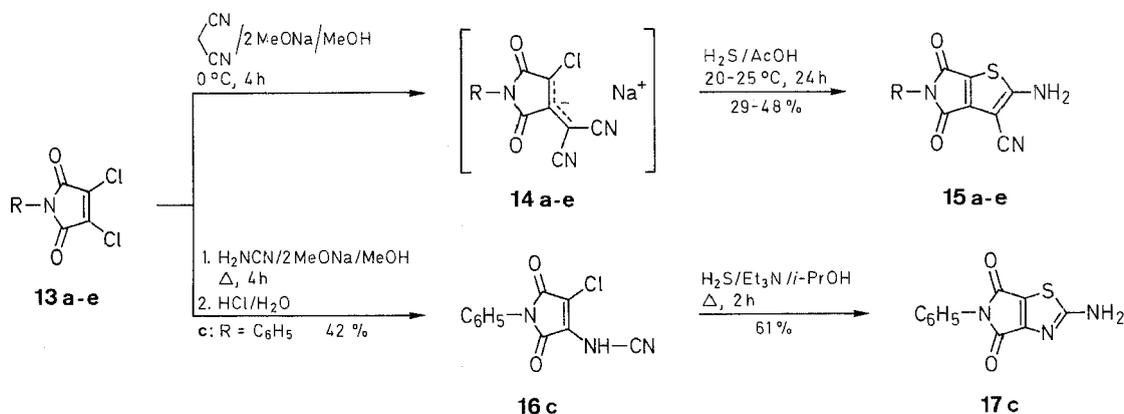
3- bzw. 4-Aminothiophene sind durch Thorpe-Ziegler-Cyclisierung erhältlich. So beruht eine 3-Aminothiophen-Synthese auf der Umsetzung von α,β -Dichlornitrilen mit Alkyl-mercaptoacetat⁷. Auf einem ähnlichen Weg erhält man 4-Amino-5-ethoxycarbonylthiophen-2,3-(*N*-methyl-dicarboximid) (**7b**) durch Ringschluß des aus 2-Cyano-3-methoxy-*N*-methylmaleinimid (**1b**) und Ethyl-mercaptoacetat erhaltenen alkylthio-substituierten Maleinimids **6b** unter Basen-Katalyse.

Unser besonderes Interesse galt den 5-Aminoisothiazol-3,4-dicarboximiden **9**, die wie folgt synthetisiert wurden (Scheme B).

Durch Umsetzung der 2-Cyano-3-methoxymaleinimide **1** mit Ammoniak in 2-Propanol erhält man glatt die Aminomaleinimide **2** (Scheme A). Diese können mit den aus Phosphor(V)-sulfid und Alkoholen wie beispielsweise 2-Butoxyethanol entstehenden *O,O'*-Dialkyl-hydrogen-dithiophosphaten⁸ in die Thioamide **8** übergeführt werden. Die 5-Aminoisothiazol-3,4-dicarboximide **9** erhält man schließlich durch Oxidation von **8** mit Wasserstoffperoxid in Eisessig.

Das Imid **9** setzt sich mit Nucleophilen wie Ammoniak unter Ringöffnung um; hierbei entsteht z. B. das Dicarbonsäurediamid **10**, das über das Amidin **11** in das 5-Amino-3,4-dicyanoisothiazol (**12**) übergeführt werden kann (Scheme B).

2,3-Dichlormaleinimide **13** stellen reaktive vicinale Dihalogen-Verbindungen dar, in denen die Cl-Atome leicht nucleophile



13–17	a	b	c	d	e
R	H	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	2-CH ₃ C ₆ H ₄	4-(<i>n</i> -C ₄ H ₉)C ₆ H ₄

Schema C

Tabelle 3. Aus Dichlormaleinimiden 13a–e hergestellte 5-Amino-4-cyanothiophen-2,3-dicarboximide 15a–e

Verbindung	Ausbeute (%)	F _p (°C)	Summenformel ^a	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (DMSO- <i>d</i> ₆ /TMS) δ, J(Hz)
15a	42	> 300	C ₇ H ₃ N ₃ O ₂ S (193.2)	3419, 3303, 3201, 2235, 1767, 1735, 1637	10.7 (s, 1H, NH); 8.5 (s, 2H, NH ₂)
15b	37	237	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₂ S (275.3)	3408, 3300, 2220, 1759, 1703, 1690, 1642	1.00–2.10 (m, 10H); 3.80 (m, 1H, CH); 8.52 (s, 2H, NH ₂)
15c	48	295 (AcOH)	C ₁₃ H ₇ N ₃ O ₂ S (269.3)	3380, 3311, 3204, 2225, 1767, 1708	7.30–7.55 (m, 5H _{arom}); 8.70 (s, 2H, NH ₂)
15d	29	258 (AcOH)	C ₁₄ H ₉ N ₃ O ₂ S (283.3)	3390, 3300, 3200, 2220, 1763, 1709, 1635	2.12 (s, 3H, CH ₃); 7.35 (m, 4H _{arom}); 8.65 (s, 2H, NH)
15e	32	220 (AcOH)	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₂ S (325.4)	3309, 3205, 2225, 1765, 1712, 1628	0.9 (t, 3H, J = 7, CH ₃); 1.2–1.8 (m, 4H, CH ₂); 2.6 (t, 2H, J = 7, CH ₂); 7.20 (s, 4H _{arom}); 8.52 (s, 2H, NH ₂)

^a Zufriedenstellende Mikroanalysen erhalten: C ± 0.3, H ± 0.25, N ± 0.3, O ± 0.3, S ± 0.2.

Austauschreaktionen eingehen⁶. Die Umsetzung von 2,3-Dichlormaleinimiden mit methylen-aktiven Verbindungen führt hauptsächlich zur Monosubstitution (z. B. mit Acetylaceton oder Acetessigester). Mit 1,3-Indandion und Benzoylacetonitril werden auch die Disubstitutionsprodukte erhalten⁹.

Wir fanden, daß sich die Dichlormaleinimide 13 auch mit Malondinitril und zwei Äquivalenten Natrium-methoxid zu den orange-rot gefärbten, thermisch labilen Salzen 14 umsetzen lassen. Diese Salze werden ohne Isolierung mit Schwefelwasserstoff unter Zusatz von Eisessig zu den 5-Amino-4-cyanothiophen-2,3-carboximiden 15 cyclisiert (Schema C, Tabelle 3). Wahrscheinlich verläuft diese Cyclisierung nach einem ähnlichen Reaktionsprinzip, wie die Synthese von 2-Aminothiophen aus α-Mercaptoketonen und α-methylen-aktiven Nitrilen¹⁰.

Die Synthese des 2-Aminothiazol-4,5-dicarboximids 17c ist auf einem vergleichbaren Weg möglich (Schema C).

2,3-Dichlor-*N*-phenylmaleinimid (13c) reagiert mit Cyanamid und zwei Äquivalenten Natrium-methoxid unter Substitution eines Cl-Atoms zum stabilen 3-Chlor-2-cyanaminomaleinimid 16c, das mit Schwefelwasserstoff/Triethylamin zu 17c cyclisiert werden kann. Diese Reaktion stellt eine Variante der Synthese von 2-Aminothiazolen aus α-Mercaptoketonen und Cyanamid dar¹¹.

Die Aminoheterocyclen 5, 7, 9, 10, 12, 15 und 17 sind nach bekannten Verfahren diazotierbar. Die nach Kupplung der Diazoniumsalze mit aromatischen Aminen erhaltenen Azofarbstoffe färben Polyester-Gewebe in brillanten, roten bis blauen Farbtönen mit sehr guten Echtheiten an.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden mit dem Schmelzpunktgerät 510 der Fa. Büchi bestimmt. Die Mikroanalysen wurden vom Untersuchungslabor der BASF AG angefertigt, die IR-Spektren wurden mit den Spektrometern IFS 85 und IFS 88 (Fa. Bruker), die NMR-Spektren mit dem Spektrometer WP 200 der Fa. Bruker aufgenommen.

2-Amino-3-cyanomaleinimide 2a, b; allgemeine Arbeitsvorschrift:

In ein Gemisch aus dem 2-Cyano-3-methoxymaleinimid⁵ 1a bzw. 1b (0.3 mol) und *i*-PrOH (300 mL) leitet man unter Eiskühlung NH₃ (6.8 g, 0.4 mol) ein. Anschließend rührt man die entstandene Suspension noch 24 h bei Raumtemperatur, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit *i*-PrOH und mit H₂O und trocknet ihn bei 70°C im Vakuum.

2-Cyano-3-hydrazinomaleinimide 4a, b; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das 2-Cyano-3-methoxymaleinimid⁵ 1a bzw. 1b (0.33 mol) wird unter Eiskühlung in eine Lösung des Hydrazins 3 (0.33 mol) in *i*-PrOH

(300 mL) eingetragen. Anschließend wird das Gemisch noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, der rote Niederschlag abgesaugt, mit *i*-PrOH gewaschen und im Vakuum bei 70°C getrocknet.

Cyclisierung der 2-Cyano-3-hydrazinomaleinimide 4a, b zu den 5-Aminopyrazol-3,4-dicarboximiden 5a, b; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das 2-Cyano-3-hydrazinomaleinimid 4a bzw. 4b wird in AcOH bzw. Propansäure (50 mL) 7 bzw. 6 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abgesaugt, mit AcOH und mit H₂O gewaschen und im Vakuum bei 70°C getrocknet.

5-Amino-pyrazol-3,4-dicarboximide 5c–f; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das 2-Cyano-3-methoxymaleinimid⁵ 1a bzw. 1b wird unter Eiskühlung in eine Mischung von Hydrazin 3a, 3c bzw. 3d (0.1 mol) und Solvens (Tabelle 1; 80 mL) eingetragen. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt und der entstandene Niederschlag nach dem Abkühlen isoliert, mit Solvens gewaschen und im Vakuum bei 70°C getrocknet.

2-Cyano-3-[(ethoxycarbonylmethyl)thio]-*N*-methylmaleinimid (6b):

Zu einer Lösung von 2-Cyano-3-methoxy-*N*-methylmaleinimid (2b; 20.75 g, 0.125 mol) in EtOH (100 mL) gibt man Ethyl-mercaptoacetat (15 g, 0.125 mol) und erhitzt die Mischung danach 3 h zum Sieden. Nach dem Abkühlen saugt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit H₂O und trocknet ihn im Vakuum; Ausbeute: 26.9 g (85%); Fp 79°C (EtOH).

C₁₀H₁₀N₂O₄S ber. C 47.23 H 3.96 N 11.01 O 25.16 S 12.60
(254.3) gef. 47.4 4.0 11.2 25.4 12.4

IR (KBr): ν = 2225, 1732, 1720, 1574 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 1.25 (t, 3H, J = 7 Hz, CH₃); 2.92 (s, 3H, CH₃); 4.20 (q, 2H, J = 7 Hz, CH₂); 4.50 (s, 2H, CH₂).

4-Amino-5-ethoxycarbonylthiophen-2,3-*N*-methylldicarboximid (7b):

2-Cyano-3-[(ethoxycarbonylmethyl)thio]-*N*-methylmaleinimid (6b; 2.5 g, 0.01 mol) wird bei Raumtemperatur in Pyridin (5 mL) gelöst. Diese Lösung wird mit H₂O (20 mL) versetzt und 5 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur fällt das grünlich fluoreszierende Produkt 7b aus. Es wird durch Absaugen isoliert, mit H₂O gewaschen und im Vakuum bei 70°C getrocknet; Ausbeute: 1.1 g (43%); Fp 236°C (AcOH).

C₁₀H₁₀N₂O₄S ber. C 47.23 H 3.96 N 11.01 O 25.16 S 12.60
(254.3) gef. 47.2 4.0 11.1 25.5 12.4

IR (KBr): ν = 3319, 1760, 1747, 1697, 1600, 1542 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 1.29 (t, 3H, J = 7 Hz, CH₃); 2.89 (s, 3H, CH₃); 4.25 (q, 2H, J = 7 Hz, CH₂); 7.9 (s, 2H, NH₂).

2-Amino-3-thiocarbonylmaleinimid (8a):

Eine Mischung aus P₄S₁₀ (166.5 g, 0.75 mol) und 2-Butoxyethanol (600 mL) wird bei 100°C gerührt, bis sich alles P₄S₁₀ gelöst hat. Dann trägt man bei 100°C 2-Amino-3-cyanomaleinimid (2a; 102.8 g, 0.75 mol) ein, rührt das Gemisch noch 3 h bei 100°C, läßt es dann auf Raumtemperatur abkühlen, isoliert den entstandenen Niederschlag und trocknet ihn bei 70°C im Vakuum; Ausbeute: 67 g (52%); Fp 262°C (AcOH).

$C_5H_5N_3OS$ ber. C 35.08 H 2.94 N 24.54 O 18.69 S 18.72
(171.2) gef. 35.4 3.1 24.2 18.9 18.7
IR (KBr): $\nu = 3366, 3320, 3191, 1762, 1719, 1644, 1610\text{ cm}^{-1}$.

2-Amino-3-thiocarbamoyl-*N*-methylmaleinimid (8b):

Herstellung analog **8a** aus **2b**; Ausbeute: 67%; Fp 282°C (*n*-BuOH).

$C_6H_7N_3O_2S$ ber. C 38.91 H 3.80 N 22.68 O 17.27 S 17.31
(185.2) gef. 38.9 3.6 22.8 17.3 17.4

IR (KBr): $\nu = 3390, 3280, 1760, 1700, 1625\text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 2.90$ (s, 3 H, CH_3); 8.80 (s, 1 H, NH); 9.00 (s, 1 H, NH); 9.40 (s, 1 H, NH); 10.00 (s, 1 H, NH).

5-Aminoisothiazol-3,4-dicarboximid (9a):

Zu einer Mischung aus 2-Amino-3-thiocarbamoylmaleinimid (**8a**; 67 g, 0.39 mol) und AcOH (330 mL) läßt man unter Rühren 30% H_2O_2 (44.2 g, 0.39 mol) tropfen, wobei man die Temperatur durch Kühlung bei 30–40°C hält. Anschließend wird das Gemisch noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit AcOH und mit H_2O gewaschen und im Vakuum bei 70°C getrocknet; Ausbeute: 59,8 g (91%); Fp 268°C.

$C_5H_5N_3O_2S$ ber. C 35.50 H 1.78 N 24.84 O 18.91 S 18.95
(169.2) gef. 35.5 1.8 24.9 19.1 18.7

IR (KBr): $\nu = 3419, 3220, 3142, 1764, 1714, 1691\text{ cm}^{-1}$.

5-Aminoisothiazol-3,4-(*N*-methyl)dicarboximid (9b):

Herstellung analog **9a** aus **8b**; Ausbeute 88%; Fp 245°C (AcOH).

$C_6H_5N_3O_2S$ ber. C 39.34 H 2.75 N 22.93 O 17.46 S 17.50
(183.2) gef. 39.5 2.9 23.2 17.5 17.4

IR (KBr): $\nu = 3420, 3313, 1763, 1705, 1611\text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 2.9$ (s, 3 H, CH_3); 8.2 (s, 2 H, NH_2).

5-Aminoisothiazol-3,4-bis-carboxamid (10):

Eine Mischung von 5-Aminoisothiazol-3,4-dicarboximid (**9a**; 20.3 g, 0.12 mol) und konzentrierter NH_3 -Lösung (300 mL) wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wird anschließend abgesaugt, mit H_2O gewaschen und im Vakuum bei 70°C getrocknet; Ausbeute: 18.7 g (84%); Fp 205°C (H_2O).

$C_5H_6N_4O_2S$ ber. C 32.25 H 3.24 N 30.09 O 17.18 S 17.21
(186.2) gef. 32.3 3.1 30.4 17.2 17.4

IR (KBr): $\nu = 3400, 3330, 3275, 3140, 1680, 1668, 1655\text{ cm}^{-1}$.

N,N-Dimethyl-*N*-(3,4-dicyanoisothiazol-5-yl)formamidin (11):

Zu DMF (100 mL) läßt man unter Rühren bei 0°C POCl_3 (35.4 g, 0.23 mol) tropfen. Anschließend rührt man das Gemisch noch 30 min bei 0–10°C und trägt dann unter Eiskühlung 5-Aminoisothiazol-3,4-bis-carboxamid (**10**; 13 g, 0.07 mol) portionsweise ein. Die Mischung wird noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt und danach in Eiswasser (300 mL) gegeben. Das Produkt wird durch Absaugen isoliert, mit H_2O gewaschen und im Vakuum bei 70°C getrocknet; Ausbeute: 13 g (91%); Fp 173°C (*n*-BuOH).

$C_8H_7N_5S$ ber. C 46.81 H 3.43 N 34.12 S 15.62
(205.2) gef. 46.5 3.1 34.1 15.7

IR (KBr): $\nu = 2210, 1625\text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 1.20$ (s, 3 H, CH_3); 3.25 (s, 3 H, CH_3); 8.05 (s, 1 H, CH).

5-Amino-3,4-dicyanoisothiazol (12):

Ein Gemisch von Amidin **11** (20.5 g, 0.1 mol), EtOH (200 mL) und konzentrierter HCl (aq.) (20 mL) wird 3 h zum Sieden erhitzt und danach in H_2O (200 mL) eingetragen. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit H_2O gewaschen und im Vakuum bei 70°C getrocknet; Ausbeute: 12 g (80%); Fp 240°C (AcOH).

$C_5H_2N_4S$ ber. C 39.99 H 1.34 N 37.31 S 21.35
(150.2) gef. 40.1 1.6 37.3 21.2

IR (KBr): $\nu = 3380, 3290, 3190, 2210\text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 8.55$.

5-Amino-4-cyanothiophen-2,3-dicarboximide **15a–e**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Mischung aus dem jeweiligen Dichlormaleinimid⁶ **13** (1 mol), Malondinitril (66 g, 1 mol) und MeOH (800 mL) gibt man bei 0°C unter Rühren eine 30%ige Lösung (360 g, 2 mol) von MeONa in MeOH. Die Mischung wird 4 h bei 0°C gerührt. Anschließend gibt man AcOH (100 mL) zu und leitet dann bei 0°C H_2S (40 g, 1.2 mol) in die Lösung ein. Danach wird das Kühlbad entfernt und das Gemisch, das sich zunächst auf 30–40°C erwärmt, über Nacht gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig MeOH, mit AcOH und mit H_2O gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt enthält elementaren Schwefel und wird zur Reinigung in DMF (500 mL) gelöst. Zu dieser Lösung gibt man Tierkohle (20 g), rührt 30 min bei Raumtemperatur und filtriert die Mischung. Das Filtrat wird in H_2O (2000 mL) gegeben, der gelbe Niederschlag abgesaugt, mit H_2O gewaschen und im Vakuum bei 70°C getrocknet.

2-Chlor-3-cyanamino-*N*-phenylmaleinimid (16c):

Zu einem Gemisch von Cyanamid (2.1 g, 0.05 mol), einer 30%igen Lösung (18 g, 0.1 mol) von MeONa in MeOH und MeOH (100 mL) gibt man unter Rühren 2,3-Dichlor-*N*-phenylmaleinimid (**13c**; 12.1 g, 0.05 mol) und erhitzt das Gemisch danach 4 h zum Sieden. Anschließend filtriert man und gibt das Filtrat in kalte verdünnte Salzsäure (100 mL). Der Rückstand wird abgesaugt, mit H_2O gewaschen und getrocknet; Ausbeute: 5.1 g (42%); Zers.-Punkt: 250°C.

$C_{11}H_6ClN_3O_2$ ber. C 53.35 H 2.44 Cl 14.31 N 16.96 O 12.92
(247.6) gef. 53.9 2.7 14.1 16.6 12.9

IR (KBr): $\nu = 3025, 2840, 2240, 1700, 1665\text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 6.30$ (br s, 1 H, NH); 7.40 (m, 5 H_{arom}).

2-Aminothiazol-4,5-(*N*-phenyldicarboximid) (17c):

In eine Lösung von 2-Chlor-3-cyanamino-*N*-phenylmaleinimid (**16c**; 2.48 g, 0.01 mol) in Pyridin (0.8 mL, 0.01 mol) und *i*-PrOH (30 mL) leitet man bei Raumtemperatur H_2S (0.4 g, 0.012 mol) ein. Anschließend erhitzt man das Gemisch 2 h zum Sieden, läßt auf Raumtemperatur abkühlen, saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn im Vakuum bei 70°C; Ausbeute: 1.5 g (61%); Fp 228°C (*n*-BuOH).

$C_{11}H_7N_3O_2S$ ber. C 53.87 H 2.87 N 17.13 O 13.04 S 13.07
(245.3) gef. 53.7 2.9 17.3 13.2 13.2

IR (KBr): $\nu = 3270, 1742, 1690\text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 5.5$ (br s, 1 H, NH); 7.40 (m, 5 H_{arom}).

Diese Arbeit ist Herrn Prof. Dr. Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet.

Received: 12 November 1987

- (1) Wippel, H. G. *Melliand Textilberichte* **1969**, 1090.
- (2) Weaver, M. A., Shuttlewarth, L. *Dyes and Pigments* **1982**, 3, 81.
- (3) Niess, R., Eilingsfeld, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 2019.
- (4) Seybold, G., Eilingsfeld, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1271.
- (5) Wiley, R. H., Slaymaker, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1385.
- (6) Augustin, M., Köhler, M. Z. *Chem.* **1981**, 21, 19.
- (7) Fiesselmann, H. *Angew. Chem.* **1959**, 71, 377.
- (8) Walter, W., Bode, K. D. *Angew. Chem.* **1966**, 78, 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 447.
- (9) Augustin, M., Fischer, G., Schneider, B., Köhler, M. *J. Prakt. Chem.* **1979**, 321, 787.
- (10) Gewalt, K. *Chem. Ber.* **1965**, 98, 3571.
- (11) Gewalt, K., Böttcher, H., Mayer, R. *J. Prakt. Chem.* **1964** [4] 23 298.