

Umsetzung von 2,2-Dichlormalonamiden und 2,2-Dichlormalonamoylchloriden mit nucleophilen Reagenzien

Walter Ried* und Jutta Nenninger¹⁾

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

Eingegangen am 2. Mai 1985

Die 2,2-Dichlormalonamide **1a–c** reagieren mit mononucleophilen Reagenzien unter Substitution beider Chloratome an den Amidinkohlenstoffen; mit 4-Nitrophenol bzw. 4-Chlorthiophenol entstehen die Malonamide **2a–c** bzw. **3a, b**, mit Diethyl- bzw. Benzylamin die Guanidine **4a–c** bzw. **5a–c**. Bei Umsetzungen mit Bisnucleophilen schließt sich an die Substitution eine Cyclisierung an: mit Hydrazinen entstehen die Spiroverbindungen **6a, 7a–c** und **8a–c**, mit Benzamidin die Verbindungen **10a–c** sowie **11a** und mit 2-Aminobenzimidazol **12a**. Die Reaktion mit 2-Aminothiophenol ist zusätzlich mit einer Dehalogenierung der CCl_2 -Gruppe zu **13** verbunden. Die 2,2-Dichlormalonamoylchloride **14a, b, d, e** reagieren mit 4-Nitrophenol unter Bildung der Ester **18a, b, d, e** bzw. mit Aminen zu den Malonamiden **15a, b, d, e**, **16a, b, d, e** und **17b, d, e**. Die Umsetzung mit Thiophenolen bzw. (Nitrophenyl)hydrazinen verläuft stets unter Reduktion der CCl_2 -Gruppe zu den Verbindungen **19a, b, d, e**, **20a, b, d, e** und **23** bzw. **21a, d, e** und **22b**.

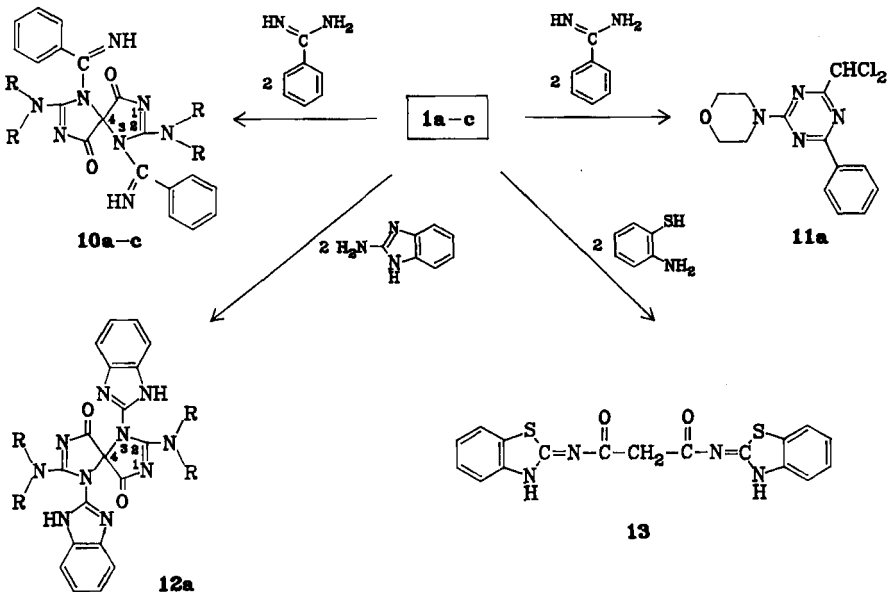
Reaction of 2,2-Dichloromalonamides and 2,2-Dichloromalonamoyl Chlorides with Nucleophilic Reagents

Reaction of 2,2-dichloromalonamides **1a–c** with mononucleophilic reagents leads to substitution of both chlorine atoms at the amidine carbon atoms. With 4-nitrophenol or 4-chlorothiophenol the malonamides **2a–c** and **3a, b**, resp., and with diethylamine or benzylamine the guanidines **4a–c** and **5a–c**, resp., are obtained. When reacting with bisnucleophiles the substitution is followed by a cyclization. Thus, the reaction products with hydrazines turn out to be the spiro compounds **6a**, **7a–c**, and **8a–c**, with benzamidine the compounds **10a–c** and **11a**, and with 2-aminobenzimidazole **12a**. The reaction with 2-aminothiophenol after dehalogenization of the CCl_2 group leads to compound **13**. The 2,2-dichloromalonamoyl chlorides **14a, b, d, e** react with 4-nitrophenol to form the esters **18a, b, d, e** and with amines to form the malonamides **15a, b, d, e**, **16a, b, d, e**, and **17b, d, e**. The reaction with thiophenols and (nitrophenyl)hydrazines is accompanied with a reduction of the CCl_2 group yielding the compounds **19a, b, d, e**, **20a, b, d, e**, **23**, and **21a, d, e**, **22b**, respectively.

Die Reaktion von Dialkylcyanamiden mit Dichlormalonylchlorid führt in Abhängigkeit von den molaren Mengen der Reaktionspartner und den Reaktionsbedingungen zu den Bischlorformamidinen **1a–c** bzw. den Dichlormalonamoylchloriden **14a, b, d, e**²⁾.

anschließende HCl-Abspaltung unter Ausbildung des Pyrimidinonringes zu **9b** verläuft. Das IR-Spektrum von **9b** zeigt keine NH-Valenzschwingungen mehr – charakteristisch sind neben der CH-Schwingung die Carbonylschwingung bei 1685 und die C=N-Valenzschwingung bei 1575 cm^{-1} .

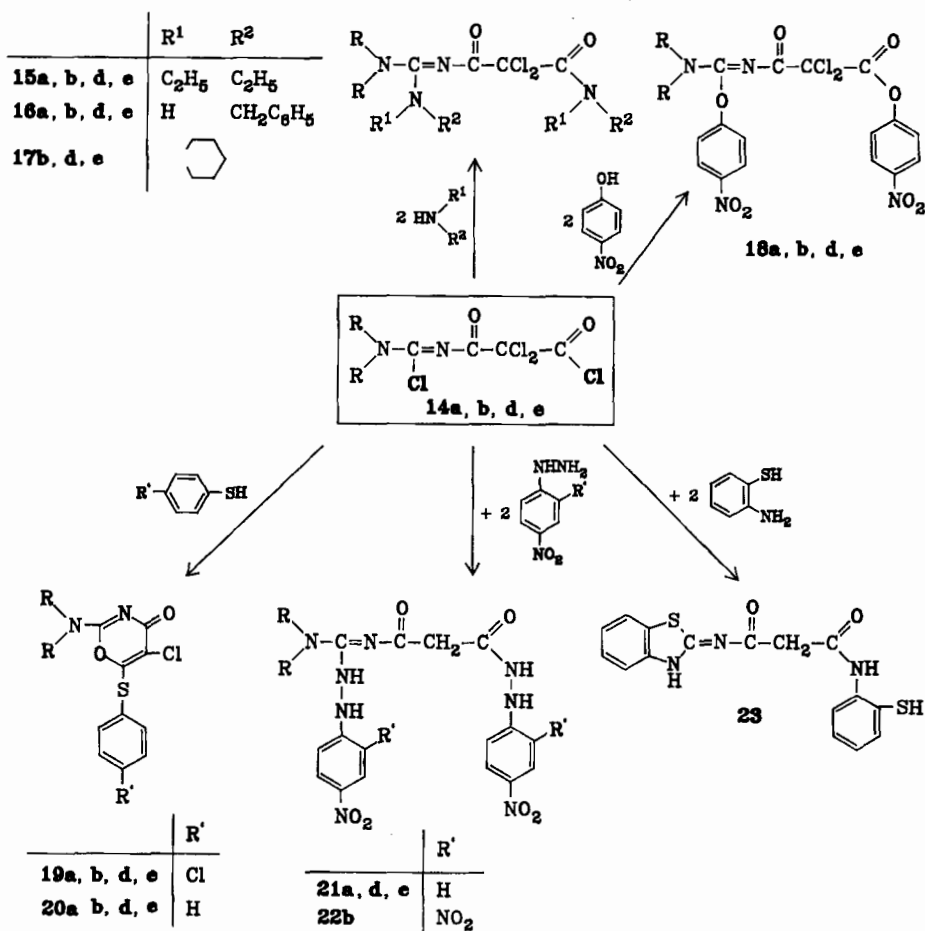
Bisnucleophile, die zwei NH-Gruppen in 1,3-Stellung enthalten, wie Benzamidin oder 2-Aminobenzimidazol, reagieren mit den Bischlorformamidinen nach dem gleichen Mechanismus unter Bildung der Spirobiimidazoldione **10a–c** bzw. **12a**. Das üblicherweise aus Chlorformamidinen und Benzamidin entstehende Triazin-system kann nur im Falle des Bischlorformamidins **1a** beobachtet werden, aus dem **10a** und **11a** nebeneinander entstehen. Im IR-Spektrum von **11a** tritt keine C=O-Valenzschwingung mehr auf, das Verschwinden dieser Schwingung ist charakteristisch für alle Cyclisierungen an Chlorformamidinen, die unter Beteiligung der Carbonylgruppe verlaufen³⁾.



Mit 2-Aminothiophenol wird eine Abspaltung der Chloratome und der heterocyclischen Aminreste an den Amidinkohlenstoffen unter Ausbildung von zwei Thiazolringen beobachtet. Da Thiophenole Chloratome in α -Stellung zu Carbonylgruppen reduzieren können^{4,5)}, tritt bei dieser Reaktion eine Dehalogenierung der zentralen CCl₂-Gruppe zur CH₂-Gruppe unter Bildung von **13** ein, was sich anhand eines Signals bei $\delta = 3.80$ im 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum zeigen läßt.

Die Malonamoylchloride **14a, b, d, e** reagieren leicht mit einem Überschuß an Amin unter Substitution der Chloratome an Amidin- und Carbonylkohlenstoff zu den Amidinen **15a, b, d, e**, **16a, b, d, e** und **17b, d, e**. Die Umsetzung mit 4-Nitrophenol in Gegenwart von Triethylamin führt zu den Estern **18a, b, d, e**, die im IR-Spektrum

die charakteristischen C=O-Valenzschwingungen der Arylester bei 1770–1790 und 1650–1680 cm^{-1} und des tert. Amids bei 1650 cm^{-1} aufweisen.



Die CCl₂-Gruppe der Malonamoylchloride 14 ist wesentlich leichter reduzierbar als die der Malonamide 1; jede Umsetzung mit Nucleophilen, die auch reduzierende Eigenschaften besitzen, ist mit einer teilweisen oder vollständigen Dehalogenierung der CCl₂-Gruppe der Malonamoylchloride verbunden. Thiophenol und 4-Chlorthiophenol führen unter Substitution an der Säurechloridgruppe, teilweiser Reduktion der CCl₂-Gruppe und Cyclisierung unter HCl-Abspaltung zu den Oxazinonen 19a, b, d, e bzw. 20a, b, d, e.

Mit 2-Aminothiophenol reagieren die Malonamoylchloride 14a, b, d, e an ihrem Chlorformamidinteil unter Ausbildung des Benzothiazolinsystems, Reduktion der CCl₂- zur CH₂-Gruppe und Bildung eines sekundären Amids an der Carboxylgruppe zu Verbindung 23.

Mit (Nitrophenyl)hydrazinen entstehen durch Dehalogenierung und zweifache Substitution die offenkettigen Hydrazide **21a**, **d**, **e** und **22b** als Produkte.

Wir danken der *DEGUSSA Aktiengesellschaft* für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kupferblock, unkorrigiert. — IR-Spektren (KBr): Perkin-Elmer 398. — ¹H-NMR-Spektren (60 MHz, TMS interner Standard): Varian EM 360. — Massenspektren: Varian CH 7 und CH 5. — Elementaranalysen: Heraeus CHN-Rapid. — IR-Daten sind in Tab. 1, Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen in Tab. 2 enthalten.

Tab. 1. IR-Absorptionen (KBr), ν_{\max} (cm⁻¹)

	CH	C=O	C=N	C=C		CH	C=O	C=N	C=C		
2a	3100 3070	2970 2860	1660	1590	1520	15b	— 2960 2870	1660	1640	—	
2b	3100 3070	2970 2860	1660	1590	1510	15d	— 2960 2860	1660	1640	—	
2c	3100 3070	2930 2850	1670	1590	1510	15e	— 2960 2870	1660	1640	—	
3a	3070 3040	2960 2850	1660	1620	1530	16a	3060 3030	2960 2850	1660	1640 1580	1525
3b	3070	2940 2870	1650	1640	1540	16b	3050	2970 2880	1685	1635 1610	1530
4a	—	2970 2870	1635	—	—	16d	3060 3060	2960 2840	1660	1640 1580	1525
4b	—	2950 2870	1635	—	—	16e	3050 3030	2980 2930	1670	1625 1575	1525
4c	—	2930 2850	1635	—	—	17b	—	2970 2850	1660	1635	—
5a	3060 3020	2970 2850	1740	1600	1530	17d	—	2930 2860	1670	1635	—
5b	3030	2970 2880	1640	1615	1570	17e	—	2940 2860	1665	1650	—
5c	3020	2930 2850	1630	1600	1520	18a	3110 3070	2960 2850	1775	1680 1595	1520
6a	—	2960	1720	1600	—	18b	3120 3090	2980 2890	1790	1665 1630	1520
7a	3090 3050	2940 2860	1710	1660	1510	18d	3110 3090	2940 2850	1780	1680 1620	1520
7b	3080	2960 2840	1680	1630	1590	18e	3100 3070	2970 2920	1770	1645 1590	1520
7c	3070	2930 2820	1680	1610	1590	19a	3080	2970 2860	—	1675 1620	1560
8a	3080	2950 2850	1705	1625	1585	19b	3070 3040	2980 2880	—	1675 1615	1550
8b	3105	2970 2850	1715	1630	1580	19d	3080	2930	—	1670	1620 1570
8c	3100	2930 2850	1700	1615	1585	19e	3070 3040	2970 2930	—	1670 1615	1510
9b	—	2960 2860	1685	1575	—	20a	3080 3060	2990 2870	—	1670	1615 1550
10a	3060	2950 2860	1645	1605	1560	20b	3020	2990 2890	—	1675	1615 1555
10b	3060	2950 2870	1650	1605	1565	20d	3050	2930	—	1680	1620 1565
10c	3060	2930 2840	1655	1600	1575	20e	3050	2970 2940	—	1670	1620 1560
11a	3050	2950 2840	—	—	1590	21a	3080	2960 2850	1710	1625	1590 1510
12a	3140	2970 2850	1660	1595	1540	21d	3100	—	1710	1650	1590 1515
13	3050	2990 2890	1690	1675	1600	21e	—	2960	1705	1630	1590 1515
15a	—	2960 2870	1660	1640	—	22b	3090	2950	1755 1705	1655	1615 1590
						23	3030	2960	1690	1660	1605 1560

Tab. 2. Namen, Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. (°C) (Ausb. %)	Eigenschaften (umkrist. aus)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
2a	2,2-Dichlor- <i>N,N'</i> -bis[morpholino(4-nitrophenoxy)methylen]malonamid	156–158 (31)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{25}H_{24}Cl_2N_6O_{10}$ (639.4)	Ber. 46.96 3.78 13.14 Gef. 47.01 3.92 12.96
2b	2,2-Dichlor- <i>N,N'</i> -bis[(4-nitrophenoxy)pyrrolidinomethylen]malonamid	163.5–165 (36)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{25}H_{24}Cl_2N_6O_8$ (607.4)	Ber. 49.44 3.98 13.84 Gef. 49.69 4.13 13.61
2c	2,2-Dichlor- <i>N,N'</i> -bis[(4-nitrophenoxy)piperidinomethylen]malonamid	178–180 (26)	farblos, mikrokristallin, Toluol	$C_{27}H_{28}Cl_2N_6O_8$ (635.5)	Ber. 51.04 4.45 13.23 Gef. 51.33 4.78 13.01
3a	2,2-Dichlor- <i>N,N'</i> -bis[(4-chlorphenylthio)morpholinomethylen]malonamid	143–145 (26)	farblos, mikrokristallin, Toluol	$C_{25}H_{24}Cl_4N_4O_8S_2$ (650.4)	Ber. 46.17 3.72 8.61 Gef. 45.89 4.01 8.39
3b	2,2-Dichlor- <i>N,N'</i> -bis[(4-chlorphenylthio)pyrrolidinomethylen]malonamid	160–162 (42)	farblos, mikrokristallin, Toluol	$C_{25}H_{24}Cl_4N_4O_8S_2$ (618.4)	Ber. 48.55 3.91 9.05 Gef. 48.35 4.19 9.03
4a	2,2-Dichlor- <i>N,N'</i> -bis[(diethylamino)morpholinomethylen]malonamid	131–132 (33)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{27}H_{36}Cl_2N_6O_4$ (507.5)	Ber. 49.70 7.15 16.56 Gef. 49.44 7.21 16.41
4b	2,2-Dichlor- <i>N,N'</i> -bis[(diethylamino)pyrrolidinomethylen]malonamid	100–102 (58)	hellgelb, kristallin, Toluol	$C_{27}H_{36}Cl_2N_6O_2$ (475.5)	Ber. 53.04 7.63 17.67 Gef. 52.89 7.61 17.60
4c	2,2-Dichlor- <i>N,N'</i> -bis[(diethylamino)piperidinomethylen]malonamid	72–74 (17)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{29}H_{40}Cl_2N_6O_2$ (503.5)	Ber. 54.86 8.01 16.69 Gef. 54.33 8.18 15.99
5a	<i>N,N'</i> -Bis[(benzylamino)morpholinomethylen]-2,2-dichlormalonamid	103–105 (53)	farblos, mikrokristallin, Toluol	$C_{27}H_{32}Cl_2N_6O_4$ (575.5)	Ber. 56.35 5.60 14.60 Gef. 56.53 5.81 14.35
5b	<i>N,N'</i> -Bis[(benzylamino)pyrrolidinomethylen]-2,2-dichlormalonamid	221–223 (69)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{27}H_{32}Cl_2N_6O_2$ (543.5)	Ber. 59.67 5.93 15.46 Gef. 59.38 5.93 15.23
5c	<i>N,N'</i> -Bis[(benzylamino)piperidinomethylen]-2,2-dichlormalonamid-dihydrat	172–174 (28)	farblos, mikrokristallin, Toluol	$C_{29}H_{36}Cl_2N_6O_4$ (643.6)	Ber. 57.33 6.64 13.83 Gef. 57.27 6.67 13.86
6a	3,3'-Dimorpholino-6,6'(1 <i>H</i> ,1' <i>H</i>)-spirobi[1,2,4-triazin]-5,5'(2 <i>H</i> ,2' <i>H</i>)-dion	> 300 (12)	farblos, kristallin, Ethanol	$C_{13}H_{20}N_8O_4$ (352.4)	Ber. 44.31 5.72 31.80 Gef. 43.99 5.98 31.98
7a	3,3'-Dimorpholino-1,1'-diphenyl-6,6'(1 <i>H</i> ,1' <i>H</i>)-spirobi[1,2,4-triazin]-5,5'(2 <i>H</i> ,2' <i>H</i>)-dion	251–252 (21)	farblose Nadeln, Essigester	$C_{25}H_{28}N_8O_4$ (505.6)	Ber. 59.51 5.59 22.21 Gef. 59.23 5.68 22.46
7b	1,1'-Diphenyl-3,3'-dipyrrolidin-6,6'(1 <i>H</i> ,1' <i>H</i>)-spirobi[1,2,4-triazin]-5,5'(2 <i>H</i> ,2' <i>H</i>)-dion	253–255 (23)	farblose Nadeln, Essigester	$C_{25}H_{28}N_8O_2$ (472.6)	Ber. 63.54 5.97 23.71 Gef. 63.24 5.92 23.84

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. (°C) (Ausb. %)	Eigenschaften (umkrist. aus)	Summenformel (Molmass)	Analyse C H N
7c	1,1'-Diphenyl-3,3'-dipiperidino-6,6'-(1 <i>H</i> ,1' <i>H</i>)-spirobi[1,2,4-triazin]-5,5'-(2 <i>H</i> ,2' <i>H</i>)-dion	233–234 (25)	farblos, kristallin, Essigester	C ₂₇ H ₂₈ N ₈ O ₂ (500.6)	Ber. 63.74 6.44 21.99 Gef. 63.98 6.61 22.30
8a	3,3'-Dimorpholino-1,1'-bis(4-nitrophenyl)-6,6'-(1 <i>H</i> ,1' <i>H</i>)-spirobi[1,2,4-triazin]-5,5'-(2 <i>H</i> ,2' <i>H</i>)-dion	> 300 (21)	gelbe Nadelchen, Ethanol	C ₂₅ H ₂₆ N ₁₀ O ₈ · 1/2 H ₂ O (603.6)	Ber. 49.73 4.51 23.21 Gef. 49.36 4.76 23.20
8b	1,1'-Bis(4-nitrophenyl)-3,3'-dipyrrolidino-6,6'-(1 <i>H</i> ,1' <i>H</i>)-spirobi[1,2,4-triazin]-5,5'-(2 <i>H</i> ,2' <i>H</i>)-dion	> 300 (34)	orangefarbene Nadelchen, Ethanol	C ₂₅ H ₂₆ N ₁₀ O ₆ · 1/2 H ₂ O (600.6)	Ber. 52.53 4.76 24.51 Gef. 52.23 4.88 24.71
8c	1,1'-Bis(4-nitrophenyl)-3,3'-dipiperidino-6,6'-(1 <i>H</i> ,1' <i>H</i>)-spirobi[1,2,4-triazin]-5,5'-(2 <i>H</i> ,2' <i>H</i>)-dion	> 300 (24)	orangefarbene Kristalle, Ethanol	C ₂₇ H ₃₀ N ₁₀ O ₆ (590.6)	Ber. 54.91 5.12 23.72 Gef. 54.63 5.31 23.55
9b	8,8-Dichlor-3,5-dipyrrolidino-1,2,4-triazolo-[4,3- <i>c</i>]pyrimidin-7(8 <i>H</i>)-on	135–137 (Zers.) (9)	gelblich, mikro- kristallin, –	C ₁₃ H ₁₆ Cl ₂ N ₆ O (343.1)	Ber. 45.49 4.70 24.48 Gef. 45.24 4.98 24.31
10a	3,3'-Dibenzimidoyl-2,2'-dimorpholino-4,4'-spirobi[4 <i>H</i> -imidazol]-5,5'-(3 <i>H</i> ,3' <i>H</i>)-dion	131–133 (14)	farblose Nadeln, Ethanol	C ₂₇ H ₂₈ N ₈ O ₄ · 1/2 H ₂ O (537.6)	Ber. 60.32 5.44 20.84 Gef. 60.02 5.72 21.09
10b	3,3'-Dibenzimidoyl-2,2'-dipyrrolidino-4,4'-spirobi[4 <i>H</i> -imidazol]-5,5'-(3 <i>H</i> ,3' <i>H</i>)-dion	> 300 (17)	farblose Nadeln, Ethanol	C ₂₇ H ₂₈ N ₈ O ₂ (496.6)	Ber. 65.31 5.68 22.57 Gef. 65.06 5.82 22.87
10c	3,3'-Dibenzimidoyl-2,2'-dipiperidino-4,4'-spirobi[4 <i>H</i> -imidazol]-5,5'-(3 <i>H</i> ,3' <i>H</i>)-dion	287–289 (11)	farblos, kristallin, Ethanol	C ₂₉ H ₃₂ N ₈ O ₂ · 1/2 H ₂ O (533.6)	Ber. 65.25 6.23 21.00 Gef. 64.95 6.38 21.23
11a	2-(Dichlormethyl)-4-morpholino-6-phenyl-1,3,5-triazin	136–138 (27)	farblos, kristallin, –	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O (325.2)	Ber. 51.71 4.34 17.23 Gef. 51.76 4.43 17.15
12a	3,3'-Bis(1 <i>H</i> -benzimidazol-2-yl)-2,2'-dimorpholino-4,4'-spirobi[4 <i>H</i> -imidazol]-5,5'-(3 <i>H</i> ,3' <i>H</i>)-dion	167–169 (14)	hellgelb, kristallin, Ethanol	C ₂₇ H ₂₆ N ₁₀ O ₄ · 1/2 H ₂ O (563.6)	Ber. 57.54 4.83 24.85 Gef. 57.38 5.03 25.08
13	<i>N,N'</i> -Bis(benzothiazol-2(3 <i>H</i>))-yidenmalonamid	220–222 (58)	hellgelb, mikrokristallin, Ethanol	C ₁₇ H ₁₂ N ₄ O ₂ S ₂ (368.4)	Ber. 55.42 3.28 15.21 Gef. 55.11 3.46 15.06
15a	2,2-Dichlor- <i>N'</i> -[(diethylamino)morpholino-methylen]- <i>N,N</i> -diethylmalonamid	132–133 (84)	farblos, kristallin, Toluol	C ₁₆ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ O ₃ (395.3)	Ber. 48.61 7.14 14.17 Gef. 48.62 7.16 14.08

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. (°C) (Ausb. %)	Eigenschaften (umkrst. aus)	Summenformel (Molmasse)	Analysen C H N
15b	2,2-Dichlor- <i>N'</i> -[(diethylamino)pyrrolidinomethyl]- <i>N,N</i> -diethylmalonamid	93–94 (87)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{16}H_{28}Cl_2N_4O_2$ (379.3)	Ber. 50.66 7.44 14.77 Gef. 50.48 7.48 14.63
15d	2,2-Dichlor- <i>N'</i> -[(diethylamino)(dimethylamino)methyl]- <i>N,N</i> -diethylmalonamid	132–133 (65)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{14}H_{26}Cl_2N_4O_2$ (353.3)	Ber. 47.60 7.42 15.86 Gef. 47.89 7.17 15.55
15e	<i>N'</i> -[Bis(diethylamino)methyl]-2,2-dichlor- <i>N,N</i> -diethylmalonamid	63–64 (47)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{16}H_{30}Cl_2N_4O_2$ (381.3)	Ber. 50.39 7.92 14.69 Gef. 50.27 7.84 14.80
16a	<i>N</i> -Benzyl- <i>N'</i> -[(benzylamino)morpholinomethyl]-2,2-dichlormalonamid	176–178 (58)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{22}H_{24}Cl_2N_4O_3$ (463.4)	Ber. 57.03 5.22 12.09 Gef. 57.32 5.27 12.00
16b	<i>N</i> -Benzyl- <i>N'</i> -[(benzylamino)pyrrolidinomethyl]-2,2-dichlormalonamid	155–157 (86)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{22}H_{26}Cl_2N_4O_2$ (447.4)	Ber. 59.06 5.41 12.52 Gef. 58.79 5.42 12.42
16d	<i>N</i> -Benzyl- <i>N'</i> -[(benzylamino)(dimethylamino)methyl]-2,2-dichlormalonamid	176–178 (26)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{20}H_{22}Cl_2N_4O_2$ (421.3)	Ber. 57.02 5.26 13.30 Gef. 57.14 5.16 13.02
16e	<i>N</i> -Benzyl- <i>N'</i> -[(benzylamino)(diethylamino)methyl]-2,2-dichlormalonamid	124–125 (56)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{22}H_{26}Cl_2N_4O_2$ (449.4)	Ber. 58.80 5.83 12.47 Gef. 58.81 5.88 12.39
17b	2,2-Dichlor-3-oxo-3-piperidino- <i>N</i> -(piperidinomethyl)-2,2-dichlormalonamid	145–146 (49)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{18}H_{28}Cl_2N_4O_2$ (403.4)	Ber. 53.60 6.99 13.89 Gef. 53.47 6.98 13.78
17d	2,2-Dichlor- <i>N'</i> -[(dimethylamino)piperidinomethyl]-3-oxo-3-piperidinopropionamid	119–120 (41)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{16}H_{26}Cl_2N_4O_2$ (377.3)	Ber. 50.93 6.95 14.85 Gef. 51.05 6.79 14.85
17e	2,2-Dichlor- <i>N'</i> -[(diethylamino)piperidinomethyl]-3-oxo-3-piperidinopropionamid	93–93 (39)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{18}H_{30}Cl_2N_4O_2$ (405.4)	Ber. 53.34 7.46 13.82 Gef. 53.03 7.40 13.85
18a	2,2-Dichlor- <i>N'</i> -[morpholino(4-nitrophenoxy)methyl]malonamid-säure-(4-nitrophenylester)	144–146 (53)	hellgelb, mikrokristal- lin, Toluol	$C_{20}H_{16}Cl_2N_4O_9$ (527.3)	Ber. 45.56 3.06 10.63 Gef. 45.83 3.34 10.44
18b	2,2-Dichlor- <i>N'</i> -[(4-nitrophenoxy)pyrrolidinomethyl]malonamid-säure-(4-nitrophenylester)	163–165 (74)	farbloser Nadeln, Toluol	$C_{20}H_{16}Cl_2N_4O_8$ (511.3)	Ber. 46.98 3.15 10.95 Gef. 47.26 3.43 10.98
18d	2,2-Dichlor- <i>N'</i> -[(dimethylamino)(4-nitrophenoxymethyl)malonamid-säure-(4-nitrophenylester)]	147–149 (58)	gelber Nadeln, Toluol	$C_{18}H_{14}Cl_2N_4O_8$ (485.2)	Ber. 44.56 2.91 11.55 Gef. 44.81 3.13 11.45
18e	2,2-Dichlor- <i>N'</i> -[(diethylamino)(4-nitrophenoxymethyl)malonamid-säure-(4-nitrophenylester)]	139–141 (36)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{20}H_{18}Cl_2N_4O_8$ (513.3)	Ber. 46.80 3.53 10.92 Gef. 46.88 3.60 10.81

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. (°C) (Ausb. %)	Eigenschaften (umkrist. aus)	Summenformel (Molmasse)	Analysen C H N
19a	5-Chlor-6-(4-chlorphenylthio)-2-morpholino-4H-1,3-oxazin-4-on	198–200 (Zers.) (76)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{14}H_{12}Cl_2N_2O_3S$ (359.2)	Ber. 46.81 3.37 7.80 Gef. 47.13 3.65 7.75
19b	5-Chlor-6-(4-chlorphenylthio)-2-pyrrolidino-4H-1,3-oxazin-4-on	201–203 (Zers.) (61)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{14}H_{12}Cl_2N_2O_3S$ (343.2)	Ber. 48.99 3.52 8.16 Gef. 49.22 3.81 8.11
19d	5-Chlor-6-(4-chlorphenylthio)-2-(dimethylamino)-4H-1,3-oxazin-4-on	197–199 (73)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{12}H_{10}Cl_2N_2O_2S$ (317.2)	Ber. 45.44 3.18 8.83 Gef. 45.39 3.24 8.69
19e	5-Chlor-6-(4-chlorphenylthio)-2-(diethylamino)-4H-1,3-oxazin-4-on	156–157 (28)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{14}H_{14}Cl_2N_2O_2S$ (345.2)	Ber. 48.70 4.09 8.11 Gef. 48.62 4.14 8.04
20a	5-Chlor-2-morpholino-6-(phenylthio)-4H-1,3-oxazin-4-on	183–185 (37)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{14}H_{13}ClN_2O_3S$ (324.8)	Ber. 51.77 4.03 8.63 Gef. 52.04 4.15 8.34
20b	5-Chlor-6-(phenylthio)-2-pyrrolidino-4H-1,3-oxazin-4-on	219–221 (29)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{14}H_{13}ClN_2O_2S$ (308.9)	Ber. 54.46 4.24 9.07 Gef. 54.21 4.28 8.89
20d	5-Chlor-2-(dimethylamino)-6-(phenylthio)-4H-1,3-oxazin-4-on	217–219 (31)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{12}H_{10}ClN_2O_2S$ (282.7)	Ber. 50.98 3.92 9.90 Gef. 50.77 4.06 9.91
20e	5-Chlor-2-(diethylamino)-6-(phenylthio)-4H-1,3-oxazin-4-on	145–146 (24)	farblos, kristallin, Toluol	$C_{14}H_{15}ClN_2O_2S$ (310.8)	Ber. 54.10 4.86 9.01 Gef. 53.82 5.06 8.99
21a	N-{Morpholino[2-(4-nitrophenyl)hydrazino]methyl}malonamid[2-(4-nitrophenyl)hydrazid]	> 300 (37)	orangefarbene Nädelchen, Ethanol	$C_{20}H_{22}N_8O_7$ (486.4)	Ber. 49.38 4.56 23.04 Gef. 49.30 4.62 23.27
21d	N-{(Dimethylamino)[2-(4-nitrophenyl)hydrazino]methyl}malonamid[2-(4-nitrophenyl)hydrazid]	> 300 (23)	orangefarbene Nädelchen, Ethanol	$C_{18}H_{20}N_8O_6$ (444.4)	Ber. 48.65 4.54 25.21 Gef. 48.33 4.49 25.49
21e	N-{(Diethylamino)[2-(4-nitrophenyl)hydrazino]methyl}malonamid[2-(4-nitrophenyl)hydrazid]	277–279 (18)	orangefarbene Nadeln, Ethanol	$C_{20}H_{24}N_8O_6$ (472.5)	Ber. 50.85 5.12 23.72 Gef. 50.56 4.99 23.58
22b	N-{[2-(2,4-Dinitrophenyl)hydrazino]pyrrolidinomethylen}malonamid[2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazid]	189–191 (13)	hellgelb, mikro- kristallin, Essigester	$C_{20}H_{20}N_{10}O_{10}$ (560.4)	Ber. 36.14 2.72 21.07 Gef. 35.92 2.99 20.81
23	N-(Benzothiazol-2(3H)-ylden)-N'-(2-mercapto-phenyl)malonamid	239–240 (Zers.) (39)	farblos, mikrokristallin, Toluol	$C_{16}H_{13}N_3O_3S_2$ (343.4)	Ber. 55.96 3.83 12.24 Gef. 56.21 3.71 12.05

2,2-Dichlor-*N,N'*-bis[(alkylamino)(4-nitrophenoxy)methylen]malonamide **2a–c**: Die Lösung von 0.60 g (1.5 mmol) des entsprechenden Bischlorformamidins **1** und 0.42 g (3.0 mmol) 4-Nitrophenol in 20 ml absol. THF wird bei Raumtemp. tropfenweise mit 0.61 g (6.0 mmol) Triethylamin in 10 ml THF versetzt und 2 d gerührt. Das ausgefallene Triethylamin-hydrochlorid wird abfiltriert, das Filtrat eingeeengt, der Rückstand in Chloroform/Ether aufgenommen und das ausgefallene Produkt aus Toluol umkristallisiert. — **2b**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.70–2.06 (2 CH₂), 3.13–3.66 (2 CH₂), 6.65–7.11 (2 arom. H), 7.80–7.97 (2 arom. H, benachbart NO₂).

2,2-Dichlor-*N,N'*-bis[(alkylamino)(4-chlorphenylthio)methylen]malonamide **3a,b**: Die Lösung von 0.40 g (1.0 mmol) des entsprechenden Chlorformamidins **1** und 0.20 g (2.0 mmol) Triethylamin in 20 ml absol. Chloroform wird tropfenweise mit 0.30 g (2.0 mmol) 4-Chlorthiophenol in 15 ml absol. CHCl₃ versetzt und 40 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand heiß in Ethanol aufgenommen und mit Petrolether bis zur Trübung versetzt; das Produkt wird zur Entfernung des Triethylamin-hydrochlorids mit Wasser gerührt, getrocknet und aus Toluol umkristallisiert. — **3a**: ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.70 (4 CH₂), 7.36 (aromat. H).

Allgemeine Darstellung der 2,2-Dichlormalonamide **4a–c** und **5a–c**: Die Lösung von 0.60 g (1.5 mmol) des Bischlorformamidins **1** und 6.0 mmol des entsprechenden Amins in 35 ml absol. THF wird 3 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird mit Wasser behandelt, eine evtl. anfallende wasserunlösliche Substanz wird mit dem aus dem Filtrat gewonnenen Produkt vereinigt. Das Filtrat wird eingeeengt, der Rückstand in Toluol oder Essigester/Petrolether aufgenommen, und die Produkte werden aus Toluol umkristallisiert. — ¹H-NMR (CDCl₃): **4a**: δ = 1.06–1.26 (CH₃), 3.15–3.73 (CH₂ Ethyl und Morpholin). — **5a**: δ = 3.60 (CH₂ Morpholin), 4.50 (CH₂-Ar), 7.30 (aromat. H), 8.40–8.66 (NH).

3,3'-Dimorpholino-6,6'-(1*H*,1'*H*)-spirobi[1,2,4-triazin]-5,5'-(2*H*,2'*H*)-dion (**6a**): Die Lösung von 2.6 g (6.4 mmol) **1a** in 30 ml absol. Dioxan wird tropfenweise mit 1.4 g (28.0 mmol) Hydrazinhydrat in 10 ml Ethanol versetzt und 48 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird mit Wasser gerührt, das wasserunlösliche Produkt getrocknet und mehrmals aus Ethanol umkristallisiert. — MS: *m/z* = 251 (M⁺).

Allgemeine Darstellung der Spirobi[triazin]dione **7a–c**, **8a–c**: Die Lösung von 0.60 g (1.5 mmol) des Bischlorformamidins **1** in 25 ml absol. THF wird tropfenweise bei Raumtemp. mit 6.0 mmol des entsprechenden Hydrazins in 15 ml THF versetzt und 24 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser behandelt. Falls eine wasserunlösliche Substanz zurückbleibt, wird sie mit dem aus dem Filtrat gewonnenen Produkt vereinigt. Das Filtrat wird eingeeengt, wobei ein öliges, klebriges Rückstand entsteht. — **7a–c**: Der Rückstand wird heiß in Essigester gelöst. — **8a–c**: Der Rückstand wird heiß in Ethanol gelöst. Die Verbindungen **8a** und **b** kristallisieren dabei als Hemihydrate aus. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): **7c**: δ = 1.62 (6 CH₂), 3.27 (4 NCH₂), 7.00–8.02 (aromat. H), 11.30–11.90 (NH). — **8a**: δ = 3.33 (4 NCH₂), 3.76 (4 OCH₂), 8.01–8.22 (aromat. H), 11.93 (NH).

8,8-Dichlor-3,5-dipyrrolidino-1,2,4-triazolo[4,3-*c*]pyrimidin-7(8*H*)-on (**9b**): Die Lösung von 0.40 g (1.0 mmol) **1b** in 25 ml absol. Chloroform wird bei Raumtemp. tropfenweise mit 0.20 g (4.0 mmol) Hydrazinhydrat in 10 ml Ethanol versetzt und 5 h gerührt. Das ausgefallene Hydrochlorid wird abfiltriert, das Filtrat eingeeengt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und bis zur Trübung mit Ether versetzt. Nach längerem Stehenlassen in der Kälte fällt das Produkt aus. — MS: *m/z* = 342/4/6 (M⁺), 307/9 (M⁺ – Cl), 272 (M⁺ – 2 Cl).

Allgemeine Darstellung der Spirobi[imidazol]dione 10a–c: Die Lösung von 0.60 g (1.5 mmol) des entsprechenden Chlorformamidins **1** und 0.78 g (5.0 mmol) Benzamidinhydrochlorid in 30 ml absol. THF wird bei Raumtemp. tropfenweise mit 1.1 ml (8.0 mmol) Triethylamin in 10 ml THF versetzt und 40 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser behandelt, der wasserunlösliche Teil wird abgesaugt und getrocknet. Das organische Filtrat wird eingeeengt, in Chloroform aufgenommen und mit Ether oder Petroether bis zur Trübung versetzt. Das ausgefallene Produkt wird mit der wasserunlöslichen Fraktion vereinigt und aus Ethanol umkristallisiert. Die Verbindungen **10a** und **c** fallen dabei als Hemihydrate an. — **10a:** ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]DMSO): δ = 3.54 (NCH₂), 3.72–4.01 (OCH₂), 7.48–8.22 (aromat. H), 11.82–12.44 (NH). — MS: kein Molekülpeak, *m/z* = 256 (C₁₄H₁₄N₄O₂, Basispeak).

2-(Dichlormethyl)-4-morpholino-6-phenyl-1,3,5-triazin (11a): Das Spirodion **10a** und das Triazin **11a** entstehen nebeneinander bei der für die Darstellung von **10a** beschriebenen Umsetzung mit Benzamidin. Aus der eingeeengten Mutterlauge von **10a** kristallisiert nach längerem Stehenlassen in der Kälte das analysenreine Triazin **11a** aus. — MS: *m/z* = 323/577 (M⁺), 296/8/300 (M⁺ – HCN), 287/9 (M⁺ – HCl).

Spirobi[imidazol]dion 12a: Die Lösung von 0.60 g (1.5 mmol) **1a** in 20 ml absol. THF wird mit 0.86 g (6.0 mmol) 2-Aminobenzimidazol versetzt und 4 d bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene Hydrochlorid wird abfiltriert, das Filtrat eingeeengt; das Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert und liegt in Form des Hemihydrates vor.

N,N'-Bis(benzothiazol-2(3H)-yliden)malonamid (13): Die Lösung von 0.60 g (1.5 mmol) **1a** in 20 ml trockenem THF wird mit 0.75 g (6.0 mmol) 2-Aminothiophenol versetzt und 6 h gerührt. Das ausgefallene Hydrochlorid wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und das Produkt aus Ethanol umkristallisiert. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.80 (CH₂), 7.10–7.73 (aromat. H), 11.76–12.23 (NH). — MS: kein Molekülpeak, *m/z* = 189 (C₆H₅NHSCNCOCH), 176 (C₆H₅NHSCNCO), 149 (C₆H₅NHSCN, Basispeak).

Allgemeine Darstellung der 2,2-Dichlormalonamide 15a, b, d, e, 16a, b, d, e und 17b, d, e: Die Lösung von 1.5 mmol des Malonamoylchlorids **14** in 35 ml trockenem THF wird mit 6.0 mmol des entsprechenden Amins versetzt und 36 h bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene Aminhydrochlorid wird abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Toluol/Ether oder Dichlormethan/Ether aufgenommen und das Produkt aus Toluol oder Toluol/Ether umkristallisiert. — ¹H-NMR (CDCl₃): **15b:** δ = 1.06–1.30 (4 CH₃), 1.86–2.00 (CH₂ Pyrrolidin), 3.10–3.46 (NCH₂ Pyrrolidin und CH₂ Ethyl). — **16b:** δ = 1.73–1.98 (CH₂ Pyrrolidin), 3.26–3.45 (NCH₂ Pyrrolidin), 4.36 (CH₂-Ar), 7.26 (aromat. H).

Allgemeine Darstellung der Dichlormalonamidsäure-4-nitrophenylester 18a, b, d, e: Die Lösung von 0.45 g des entsprechenden Malonamoylchlorids **14** in 30 ml absol. THF wird mit 0.66 g (4.0 mmol) 4-Nitrophenol und 1 ml Triethylamin versetzt und 4 d bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid wird abfiltriert, das Filtrat eingeeengt, mit Ether versetzt und das Produkt aus Toluol umkristallisiert. — **18e:** ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20–1.46 (2 CH₃), 3.36–3.73 (2 CH₂), 6.93–7.20 (aromat. H), 7.84–8.12 (aromat. H, benachbart NO₂).

Allgemeine Darstellung der 6-(Arylthio)-1,3-oxazin-4-one 19a, b, d, e, 20a, b, d, e: Die Lösung von 0.60 g (2.0 mmol) des Malonamoylchlorids **14** und 4.0 mmol des entsprechenden Thiophenols in 35 ml absol. THF wird mit 1.0 ml (8.0 mmol) Triethylamin versetzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene Hydrochlorid wird abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und die Lösung mit Ether versetzt. Das

Produkt wird aus Toluol umkristallisiert. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): **19b**: $\delta = 1.66\text{--}1.95$ (2CH_2 Pyrrolidin), $2.61\text{--}2.91$ (NCH_2), $3.30\text{--}3.59$ (NCH_2), $7.33\text{--}7.51$ (aromat. H). — **19d**: $\delta = 2.50$ (CH_3), 3.03 (CH_3), $7.32\text{--}7.73$ (aromat. H). — **19e**: $\delta = 0.76\text{--}0.91$ (CH_3), $1.04\text{--}1.30$ (CH_3), $2.71\text{--}3.03$ (CH_2), $3.33\text{--}3.65$ (CH_2), $7.12\text{--}7.97$ (aromat. H). — MS: $m/z = 345/7/9$ (M^+), $244/6/8$ ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{NCHO}$), 101 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NCHO}$, Basispeak).

Allgemeine Darstellung der Malonamidhydrazide 21a,d,e: Die Lösung von 0.60 g (2.0 mmol) des entsprechenden Malonamoylchlorids **14** in 25 ml trockenem THF wird mit 1.2 g (8.0 mmol) 4-Nitrophenylhydrazin versetzt und 2 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Wasser behandelt, wobei das Hydrochlorid in Lösung geht. Das wasserunlösliche Produkt wird abgesaugt, mit Ether gewaschen, getrocknet und mehrmals aus Ethanol umkristallisiert. — **21a**: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz , $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.25\text{--}3.29$ (2NCH_2), $3.68\text{--}3.71$ (2OCH_2), $8.03\text{--}8.29$ (aromat. H).

Malonamidhydrazid 22b: Die Lösung von 0.45 g (1.5 mmol) **14b** in 30 ml absol. THF wird mit 1.2 g (6.0 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene Hydrochlorid wird abfiltriert; aus dem eingeeengten Filtrat fällt das Produkt aus, das aus Essigester umkristallisiert wird. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz , CDCl_3): $\delta = 1.91\text{--}1.98$ (CH_2 Pyrrolidin), 2.51 (COCH_2CO), 3.52 (NCH_2 Pyrrolidin), $7.20\text{--}8.84$ (aromat. H).

Benzothiazolyliiden-malonamid 23: Die Lösung von 0.45 g (1.5 mmol) Malonamoylchlorid in 25 ml trockenem THF wird mit 0.75 g (6.0 mmol) 2-Aminothiophenol versetzt und 2 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird mit Wasser behandelt, das wasserunlösliche Produkt wird erneut abgesaugt, mit Ether gewaschen und getrocknet. Aus dem eingeeengten Filtrat fällt weiteres Produkt aus, das mit der ersten Fraktion vereinigt und aus Toluol umkristallisiert wird. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 3.30$ (COCH_2CO), 4.57 (SH), $6.94\text{--}8.00$ (aromat. H), 2.56 , 10.97 , 12.65 (NH).

¹⁾ J. Nenninger, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Frankfurt/Main 1985.

²⁾ W. Ried, J. Nenninger und J. W. Bats, Chem. Ber. **118**, 4707 (1985).

³⁾ H. E. Erle, Dissertation, Univ. Frankfurt/Main 1981.

⁴⁾ Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. 4/1d, S. 563, Thieme Verlag, Stuttgart 1981.

⁵⁾ Y. Aufavre, M. Verny und R. Vessière, Bull. Soc. Chim. Fr. **1973**, 1373.