

Synthese von 4-Oxo-4*H*-benzothiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-1-iium-2-olaten und ihre Cycloadditionen an elektronenarme und elektronenreiche Alkine sowie an *o*-Chloranil¹⁾

*Hans Gotthardt** und *Joachim Blum*

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie,
Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 7. Mai 1984

Die Synthese und physikalischen Eigenschaften der Titelverbindungen **3a – d** aus **1** und Malonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylestern) **2a – d** werden beschrieben. Als cyclische 1,4-Dipole vereinigen sich die Betaine **3** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Dibenzoylethinn oder Bis(diethylamino)ethin zu Primäraddukten vom Typ **4**, die unter Methylisocyanat-Abspaltung Pyrido[2,1-*b*]benzothiazol-Derivate **5a – g** liefern, während **3a** mit Bis(diethylamino)ethin das Betain **7** ergibt. Mit unsymmetrisch substituierten Alkinen, wie Propiolsäure-methylester oder 1-(Diethylamino)propin, reagiert **3** regiospezifisch zu **8a – f**. Andererseits führt die Umsetzung von **3a** mit *o*-Chloranil regiospezifisch zu dem 1,4-Benzodioxin-Derivat **11**. Die bei **8** beobachteten Regiospezifitäten sind mit den Ergebnissen aus MNDO-Rechnungen und der MO-Störungstheorie in Einklang.

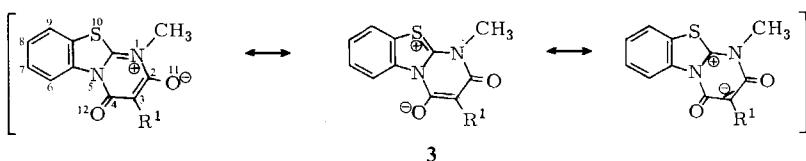
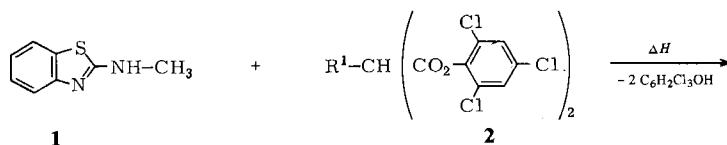
Synthesis of 4-Oxo-4*H*-benzothiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-1-iium-2-olates and their Cycloaddition Reactions to Electron-poor and Electron-rich Alkynes as well as to *o*-Chloranil¹⁾

The synthesis and physical properties of the title compounds **3a – d**, prepared from **1** and bis(2,4,6-trichlorophenyl) malonates **2a – d**, are described. As cyclic 1,4-dipoles, the betaines **3** combine with dimethyl acetylenedicarboxylate, dibenzoylethyne or bis(diethylamino)ethyne with formation of primary adducts of type **4**, which release methyl isocyanate to give pyrido[2,1-*b*]benzothiazole derivatives **5a – g**, whereas the reaction of **3a** with bis(diethylamino)ethyne yields the betaine **7**. With unsymmetrically substituted alkynes like methyl propiolate or 1-(diethylamino)propyne, **3** reacts with regiospecific formation of **8a – f**. On the other hand, the reaction of **3a** with *o*-chloranil proceeds with regiospecific formation of the 1,4-benzodioxin derivative **11**. In the case of **8**, the observed regiospecificities are in agreement with the results of MNDO calculations and MO-perturbation theory.

Die synthetisch interessanten 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olate und deren kondensierte Vertreter, die bereits ab 1971 bekannt sind^{2–5)}, beinhalten ein maskiertes 1,4-dipolare System, das in einigen Fällen zur Cycloaddition an Mehrfachbindungssysteme befähigt ist. So wurden beispielsweise solche Pyrimidinium-olate erfolgreich mit Acetylendicarbonsäureester^{4–8)} und Propiolsäureester⁴⁾ unter Bildung von Pyridon-Derivaten umgesetzt, während Cycloadditionen mit elektronenreichen Alkinen bislang fehlschlugen^{2,7)}. Wir untersuchten deshalb am Beispiel der Titelverbindung **3** das Cycloadditionsverhalten von **3** gegenüber elektronenarmen und elektronenreichen Alkinen. Über die Synthese von **3** sowie über die Realisierung solcher Cycloadditionen wird nachstehend berichtet.

1. Darstellung und physikalische Eigenschaften der 4-Oxo-4H-benzothiazolo[3,2-a]pyrimidin-1-iium-2-olate 3

Die Synthese der Pyrimidinium-olate vom Typ **3** gelingt am besten analog dem bekannten Verfahren³⁾ durch kurzes Zusammenschmelzen äquimolarer Mengen 2-(Methylamino)benzothiazol (**1**) mit entsprechend substituierten Malonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenoylestern)⁹⁾ **2** bei 160°C. Vorteilhaft wird dabei gleichzeitig das im Zuge der Reaktion freigesetzte 2,4,6-Trichlorphenol im Vakuum abdestilliert, die Rückstände werden aus Toluol in 94 – 78proz. Ausbeuten zu den Vertretern **3a – d** der Tab. 1 umkristallisiert. Die bereits literaturbekannte Verbindung **3d** wurde 1980 durch Umsetzung von **1** mit (Chlorcarbonyl)phenylketen in 86proz. Ausbeute erhalten¹⁰⁾.



Tab. 1. Ausbeuten und physikalische Daten der Pyrimidinium-olate 3 aus 1 und 2

Edukt 2	R ¹	Ausb. [%]	³ Schmp. [°C]	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (C=O) [cm ⁻¹]	UV (Methanol) λ_{max} [nm] (lg ε)
a	H	78	226 – 227 a)	1675, 1655	293 (3.51)
b	CH ₃	84	265 – 266 a)	1670, 1622	315 (3.48)
c	C ₆ H ₅ CH ₂	89	246 – 247	1629	315 (3.52)
d	C ₆ H ₅	94	206 – 207	1625	330 (3.61)

a) Zers.

Die nur mit zwitterionischen Grenzformeln formulierbaren Vertreter **3** sind farblose bis hellgelbe Verbindungen, deren polarer Charakter sich in der geringen Löslichkeit in unpolaren Solventien und in ihren hohen Schmelzpunkten offenbart. Wie bei den einkernigen Pyrimidiniumolaten³⁾ bieten auch die IR-Spektren von **3** infolge des Enolat-Charakters die Carbonylstreckschwingungen bei $1675 - 1622 \text{ cm}^{-1}$ (Tab. 1). In den UV-Spektren von **3a - c** liegt der längstwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang bei $\lambda_{\max} = 293 - 315 \text{ nm}$, während das Phenyl-Derivat **3d** deutlich längerwellig bei $\lambda_{\max} = 330 \text{ nm}$ absorbiert, was zumindest für eine teilweise konjugative Kopplung zwischen Phenylrest und dem heterocyclischen Ringsystem spricht. Als Besonderheit zeigen die ¹H-NMR-Spektren von **3** das Aromaten-6-H wegen der Entschirmung durch die 4-ständige Carboxylgruppe tieffeldverschoben als Multiplett bei $\delta = 9.08 - 9.30$.

2. Cycloadditionen von 3 an Alkine

Wie die rechte Grenzformel demonstriert, beinhalten die Pyrimidinium-olate 3 einen maskierten 1,4-Dipol, der beispielsweise mit dem 2 π -System eines Alkins zur 1,4-Dipolaren Cycloaddition befähigt sein sollte. Solche Cycloadditionen sind zwar mit einigen anderen Pyrimidinium-olat-Systemen erfolgreich durchgeführt worden^{2,4–8)}, jedoch konnten mit dem Vertreter 3d keine Cycloadditionen erzielt werden¹⁰⁾. Wir untersuchten deshalb zunächst mit Hilfe der MO-Störungstheorie die Frage nach dem Elektronenbedarf möglicher Cycloadditionen von 3, um zu entscheiden, mit welchen Reaktionspartnern eine energetisch begünstigte Cycloaddition wohl zu erwarten wäre.

2.1. Theoretische Betrachtungen

Die Berechnung der HO-/LU-Molekülorbitalenergien, Grenzorbital-Koeffizienten und Nettoatomladungen (Tab. 2) sowie der Bildungswärme, des Ionisationspotentials und Dipolmoments von 3a erfolgte nach dem MNDO-Verfahren¹¹⁾ unter Verwendung literaturbekannter Bindungsabstände und Bindungswinkel für das Pyrimidinium-olat-System¹²⁾ und den Thiazol-Ring¹³⁾, während für den Benzol-Ring Standardwerte eingesetzt wurden. Propiolsäure-methylester und 1-(Dimethylamino)propin sind dagegen nur mit Standardbindungsabständen und -bindungswinkeln berechnet worden. Das Rechenprogramm lieferte für das Betain 3a folgende Daten: Bildungswärme $\Delta H_f = 25.554$ kcal/mol, Ionisationspotential $IP = 8.3264$ eV, Dipolmoment $\mu = 7.728$ Debye.

Tab. 2. Grenzorbital-Koeffizienten (c_i -HO, c_i -LU) und Nettoatomladungen q_x von 3a

Atom-Nr. ^{a)}	c_i -HO	c_i -LU	q_x
1	–0.0048	–0.3412	–0.3119
2	0.1454	–0.0765	0.4237
3	0.7998	0.1590	–0.4435
4	0.1579	–0.0057	0.4303
5	–0.0052	–0.2247	–0.2291
5a	–0.0101	–0.2868	0.0555
6	0.0138	0.2324	–0.0159
7	0.0221	0.0962	–0.0420
8	–0.0022	–0.3124	–0.0493
9	–0.0218	0.1170	–0.0107
9a	–0.0073	0.2589	–0.1824
10	0.0648	–0.2249	0.1936
10a	–0.1201	0.6430	0.2102
11	–0.3815	0.0742	–0.3659
12	–0.3857	0.0067	–0.3731

a) Zur Numerierung siehe Formel 3.

Die Reaktivitäten und Regioselektivitäten bei Cycloadditionen sind mit dem aus der MO-Störungstheorie entwickelten Modell^{14–18)} gut erklärbar. Danach resultiert gemäß Abb. 1 beispielsweise für die Cycloaddition des Betains 3a an die elektronenarme CC-Dreifachbindung des Propiolsäureesters wegen der kleineren Energiedifferenz ($\Delta E = 8.58$ eV) eine energetisch bevorzugte HO(3a)-LU(Propiolsäureester)-Grenzorbital-wechselwirkung, die aufgrund der unterschiedlichen Größen der Grenzorbital-Koeffizi-

zienten an den Reaktionszentren zu regiospezifischer Produktbildung entsprechend der Wechselwirkung vom Typ A führen sollte.

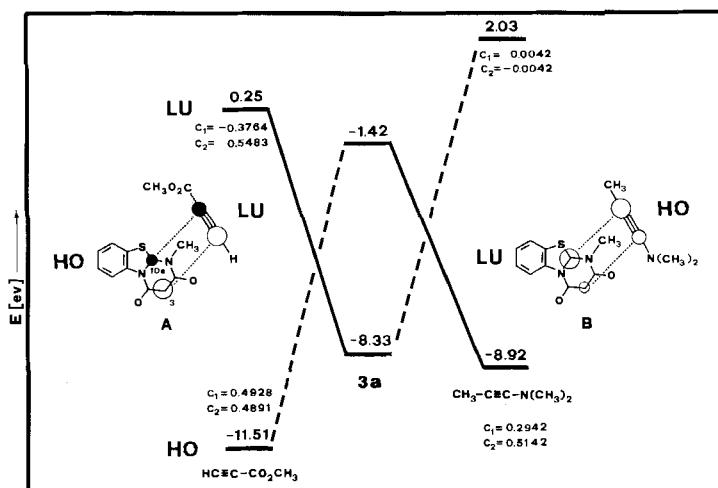


Abb. 1. HO-LU-Grenzorbital-Wechselwirkungsdiagramm von **3a** mit Propiolsäure-methylester und 1-(Dimethylamino)propin

Demgegenüber liegt bei Einsatz elektronenreicher CC-Dreifachbindungen quasi eine 1,4-Dipolare Cycloaddition mit *inversem* Elektronenbedarf vor. In diesem Fall unterliegt die Cycloaddition von **3a** an 1-(Dimethylamino)propin einer HO(Inamin)-LU-(**3a**)-Grenzorbitalkontrolle, die jetzt über die Wechselwirkung vom Typ B (Abb. 1) zur regiospezifischen Produktbildung Anlaß geben sollte. Da die Größen der HO-LU-Energielücken in Abb. 1 für die Wechselwirkungen A und B etwa vergleichbar mit denen anderer Cycloadditionssysteme sind^{14–19)}, sollte man in erster Näherung Cycloadditionen von **3** sowohl mit elektronenarmen als auch mit elektronenreichen Alkinen experimentell realisieren können.

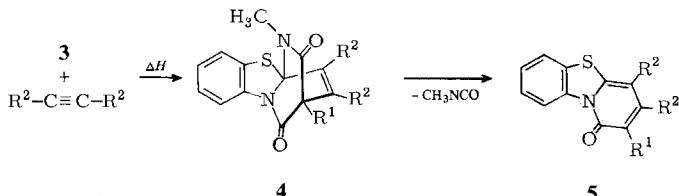
2.2. Cycloadditionen von **3** an symmetrische elektronenarme und elektronenreiche Alkine

Tatsächlich erbringt 2ständiges Rückflußkochen einer Xylool-Lösung aus **3a** in Gegenwart von 3.0 Moläquiv. Acetyldicarbonsäure-dimethylester nach Kristallisation 59% orangegelbe Nadeln des Pyridondicarbonesters **5a**, dessen Konstitution mit Elementaranalyse und spektroskopischen Daten übereinstimmt. So weist das IR-Spektrum von **5a** die Carbonylstreckschwingung der 3-Estergruppe bei 1738 cm^{-1} auf, während die 4-Estergruppe und 1-Ketofunktion wegen der konjugativen Kopplung mit den Heteroatomen bei 1690 bzw. 1659 cm^{-1} absorbieren (Tab. 3).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5a** bietet außer den Signalen der zwei Methoxygruppen und der drei aromatischen Wasserstoffen noch das olefinische 2-H als scharfes Singulett bei $\delta = 6.43$, und das Aromaten-9-H erscheint wie in den Betainen **3** als Multiplett nach $\delta = 9.13 – 9.37$ tieffeldverschoben. Im Massenspektrum tritt das Molekül-Ion bei

m/e = 317 (94%) auf, und der Basispeak entspricht dem Fragment-Ion M – CO₂CH₃ bei *m/e* = 258.

Offensichtlich erfolgt im Primärschritt der **5a**-Bildung eine 1,4-Dipolare Cycloaddition nach dem Schema [π_{4s} + π_{2s}] in 3,10-a-Stellung des Betains **3a** an den Acetylendicarbonsäureester zu dem Primäraddukt vom Typ **4**, das unter den Reaktionsbedingungen eine Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Abspaltung von Methylisocyanat zu **5a** erleidet.



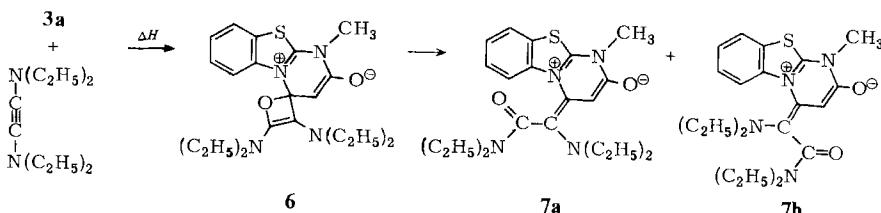
Tab. 3. 1*H*-Pyrido[2,1-*b*]benzothiazol-1-one **5** aus **3** und symmetrischen Alkinen

5	R ¹	R ²	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	IR (KBr) v(C=O) [cm ⁻¹]
a	H	CO ₂ CH ₃	59	192 – 193	1738, 1690, 1659
b	CH ₃	CO ₂ CH ₃	48	172 – 173	1735, 1691, 1645
c	H	C ₆ H ₅ CO	65	212 – 213	1672, 1634
d	CH ₃	C ₆ H ₅ CO	73	186 – 187	1668, 1658
e	CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂ N	28	108 – 109	1625
f	C ₆ H ₅ CH ₂	(C ₂ H ₅) ₂ N	39	96.5 – 97.5	1624
g	C ₆ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂ N	38	138.5 – 139.5	1619

Analog erhält man aus **3b** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester nach säulen-chromatographischer (SC) Aufarbeitung 48% kristallisiertes **5b**. Dagegen setzt sich Di-benzoylethin mit **3a,b** schon bei 110°C zu den Pyridon-Derivaten **5c,d** der Tab. 3 um. Auch in diesen Fällen sind die Konstitutionen mit den spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) in Einklang.

Bei Einsatz von elektronenreichen Alkinen als Cycloadditionspartner sollte man aufgrund der relativ kleinen HO(Inamin)-LU(3)-Energielücke von ΔE = 7.50 eV auch eine erhöhte Reaktivität von **3** gegenüber Inaminen erwarten. Tatsächlich liefert die Umsetzung von **3b** mit Bis(diethylamino)ethin bei 130°C in 28proz. Ausbeute hellgelbes kristallisiertes **5e**, und die analogen Reaktionen von **3c** und **3d** ergeben mit dem gleichen Inamin die Pyridon-Derivate **5f** bzw. **5g** (Tab. 3). In Einklang mit den Konstitutionen **5e–g** bieten die IR-Spektren die C=O-Valenzschwingung bei 1625 – 1619 cm⁻¹, und in den ¹H-NMR-Spektren liegt das Multiplett des Aromaten-9-H ebenfalls tieffeldverschoben bei δ = 9.10 – 9.43. Die Resonanzsignale für die Diethylaminogruppen von **5e,g** liegen im erwarteten Bereich und weisen aufgrund der chemischen Nicht-Äquivalenz der 3- und 4-Stellung unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. Lediglich im Falle von **5f** werden die Quartetts der NCH₂-Gruppen nicht getrennt wahrgenommen, sondern es kommt zu einer zufälligen Überlagerung bei δ = 3.17. Auch die Massenspektren von **5e–g** zeigen korrekte Molekül-Ionen.

Einen andersartigen und überraschenden Verlauf nimmt dagegen die Reaktion von **3a** mit Bis(diethylamino)ethin, die laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu einer dünnenschichtchromatographisch nicht auftrennbaren 70:30-Mischung aus den öligen *E/Z*-Isomeren **7a, b** in 41proz. Ausbeute führt.



Schon das Molekül-Ion bei $m/e = 400$ (2%) im Massenspektrum von **7a, b** spricht für das Vorliegen von 1:1-Addukten, bei denen es nicht wie in den oben beschriebenen Produkten zur Methylisocyanat-Abspaltung kam. Besonders signifikant ist das fehlende Tieffeldmultiplett des Aromaten-6-H im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7a, b**, das nicht nur bei den Betainen **3**, sondern auch bei den Produkten **5a – g** auftritt. Folglich mußte hier eine Reaktion an der Carbonylgruppe in 4-Stellung von **3a** stattgefunden haben, da diese Carbonylfunktion ihren entschirmenden Effekt auf das aromatische 6-H nicht mehr entfaltet. Auch die Anwesenheit von zwei NCH_3 -Gruppen bei $\delta = 3.57$ (**7b**) und 4.00 (**7a**) sowie zweier olefinischer Singulets für das 3-H bei $\delta = 4.61$ (**7a**) und 6.16 (**7b**) im 70:30-Flächenverhältnis ist mit den Betain-Konstitutionen **7a, b** in Einklang.

Die Zuordnung des 3-H-Singulets bei $\delta = 6.16$ zum *Z*-Isomeren **7b** schließen wir aus der stärkeren Entschirmung durch den Einfluß zweier Carbonylgruppen, während in **7a** nur eine Carbonylgruppe auf dieses Proton entschirmend wirkt. Weiterhin bietet das Massenspektrum von **7a, b** Schlüsselfragment-Ionen bei $m/e = 343$ (4%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{NCO}$), 236 (14%, $\text{M}^+ - \text{I}$) und 164 (26%, 1^+).

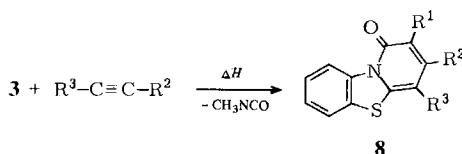
Die ungewöhnliche **7**-Bildung wird offensichtlich eingeleitet durch eine formale [2 + 2]-Cycloaddition des Bis(diethylamino)ethins an die Carbonylgruppe in 4-Stellung von **3a** zu einem instabilen Oxeten-Derivat **6**, das unter den Reaktionsbedingungen elektrocyclische Ringöffnung zu **7** erleidet. Derartige Reaktionen von Inaminen mit reaktiven Carbonylverbindungen unter Durchlaufen einer Oxeten-Zwischenstufe mit anschließender Ringöffnung sind bereits literaturbekannt²⁰⁾.

2.3. 1,4-Dipolare Cycloadditionen von **3** an unsymmetrische Alkine

Bei der Reaktion des elektronenarmen unsymmetrischen Propiolsäure-methylesters mit den Betainen **3** ist zwar grundsätzlich mit der Bildung von zwei regiosomeren Produkten zu rechnen, jedoch sollte aufgrund der HO(3)-LU(Propiolester)-Grenzorbitalwechselwirkung sowie der unterschiedlichen Größen der Grenzorbital-Koeffizienten an den Reaktionszentren das Regiosomere entsprechend der Wechselwirkung vom Typ A (Abb. 1) energetisch bevorzugt sein. Aber welche Antwort bietet in diesem Fall das Experiment auf die Frage nach der Regioselektivität?

In sehr guter Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage liefert die Umsetzung von **3b** mit Propiolsäure-methylester in 76proz. Ausbeute regiospezifisch den kristallisierten 4-Carbonsäureester **8a** als Ergebnis einer 1,4-Dipolaren Cycloaddition mit

anschließender Methylisocyanat-Abspaltung; ein zweites Isomeres ist weder ¹H-NMR-spektroskopisch noch dünnenschichtchromatographisch nachweisbar. Die Regiochemie von **8a** folgt eindeutig aus der 4-Estercarbonylstreckschwingung bei 1695 cm⁻¹ im IR-Spektrum sowie aus der Dublett-Aufspaltung der 2-Methylgruppe bei δ = 2.23 mit einer Fernkopplungskonstante von *J* = 1.0 Hz und der zugehörigen Quartett-Aufspaltung des 3-H bei δ = 7.81 im ¹H-NMR-Spektrum. Auch das Aromaten-9-H erscheint wie bei den Verbindungen **5** als Multiplett nach δ = 9.08 – 9.35 tieffeldverschoben, und im Massenspektrum entspricht der Basispeak dem Molekül-Ion bei *m/e* = 273.



Tab. 4. *1H*-Pyrido[2,1-*b*]benzothiazol-1-one **8** aus **3** und unsymmetrischen Alkinen

8	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%] Schmp. [°C]	IR (KBr) ̅(C=O) [cm ⁻¹]
a	CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	76 176 – 177	1695, 1650
b	C ₆ H ₅ CH ₂	H	CO ₂ CH ₃	64 174 – 175	1690, 1655
c	H	(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₃	38 108 – 109	1645
d	CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₃	39 70.5 – 71.5	1639
e	C ₆ H ₅ CH ₂	(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₃	78 152 – 153	1622
f	C ₆ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₃	67 162 – 163	1625

Analog reagiert das Betain **3c** mit Propiolsäure-methylester regiospezifisch zum kristallisierten 4-Carbonsäureester **8b** (Tab. 4), der im ¹H-NMR-Spektrum die benzylständigen Wasserstoffe bei δ = 3.97 zum Dublett und das 3-H bei δ = 7.80 zum Triplet mit *J* = 0.75 Hz aufgespalten zeigt. Erwartungsgemäß absorbiert auch die 4-Estergruppe im IR-Spektrum bei 1690 cm⁻¹, und das Massenspektrum bietet das Molekül-Ion bei *m/e* = 349 (100%).

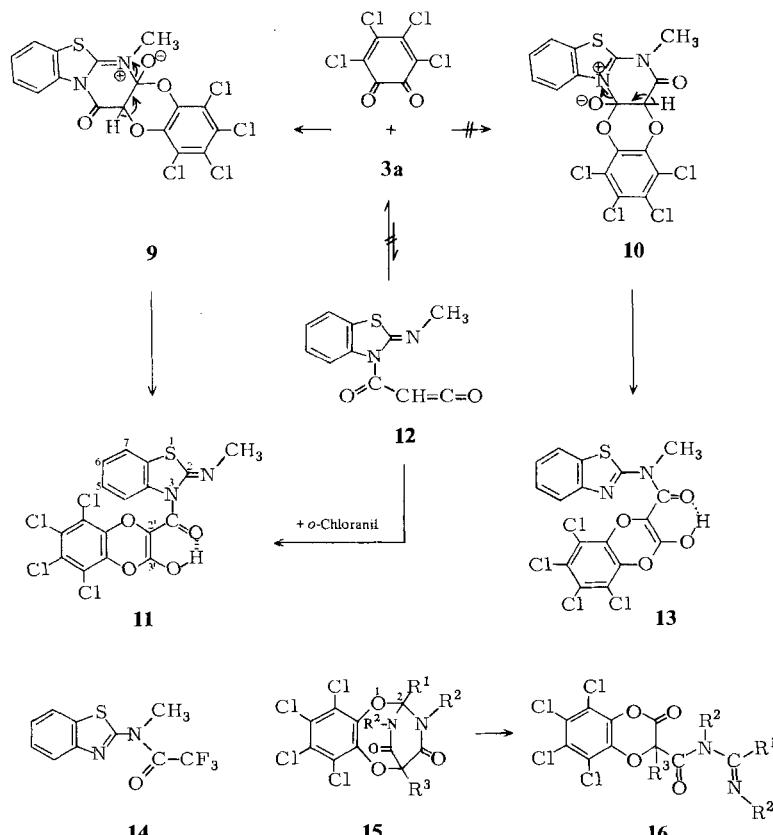
Demgegenüber sollte bei Einsatz der elektronenreichen unsymmetrischen CC-Dreifachbindung des 1-(Diethylamino)propins die Cycloaddition mit **3** jetzt gemäß der HO(Inamin)-LU(3)-Grenzorbitalwechselwirkung vom Typ B (Abb. 1) energetisch bevorzugt zu einem Produkt mit der Diethylaminogruppe in 3-Stellung von **8** führen, was auch tatsächlich im Experiment realisiert wird. So ergibt die Umsetzung von **3a** mit 1-(Diethylamino)propin bei 100°C 38% hellgelbes kristallisiertes Pyridon-Derivat **8c**, das im IR-Spektrum die Carbonylstreckschwingung bei 1645 cm⁻¹ aufweist. Beweisend

für die skizzierte Regiochemie sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8c** die zwei scharfen Singulets der 4-Methylgruppe und des 2-H bei $\delta = 2.15$ bzw. 5.98, die wegen fehlender Allylkopplungsaufspaltung gegen eine benachbarte Anordnung der Methylgruppe zum 2-H spricht. Weiterhin erscheint im Massenspektrum das korrekte Molekül-Ion bei $m/e = 286$ (100%).

Die analogen Reaktionen von **3b-d** mit 1-(Diethylamino)propin liefern bei 80–100°C die Pyridon-Derivate **8d-f** der Tab. 4, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beispielsweise das Aromaten-9-H als Multiplett bei $\delta = 9.13$ –9.57 aufweisen. Auch alle weiteren spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) sind mit den Konstitutionen **8d-f** in Einklang.

3. Cycloaddition von **3a** an *o*-Chloranil

Reaktionen von 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olaten mit *o*-Chloranil verlaufen vermutlich wegen des Energiegewinns beim Übergang vom *o*-chinoiden zum benzoiden System des 1,4-Benzodioxin-Derivats **16** bemerkenswert leicht^[21]. Der Bildungsmechanismus für **16** ist zwar nicht bekannt, jedoch diskutieren die Autoren als denkbare Möglichkeiten eine [4 + 4]-Cycloaddition zu **15** mit nachgeschalteter C–O-Bindungsspaltung in 1,2-Stellung zu einem Zwitterion,



das Umlagerung zu **16** erleidet, sowie eine einstufige Umlagerung von **15** in **16**²¹⁾. Eine mögliche **16**-Bildung durch Cycloaddition von *o*-Chloranil an ein offenkettiges Ketentautomeres des Pyrimidinium-4-olats wird experimentell allerdings nicht ausgeschlossen²¹⁾. Da unseres Wissens bisher nur symmetrisch aufgebaute einkernige 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olate bei solchen Reaktionen eingesetzt worden sind, erschien es interessant, das Verhalten des unsymmetrischen dreikernigen Betains **3a** gegenüber *o*-Chloranil bezüglich der Regiochemie zu untersuchen.

Die 3tägige Behandlung von **3a** mit 1.16 Moläquivv. *o*-Chloranil in Acetonitril bei Raumtemperatur erbringt nach Umkristallisation 82% hellgelbes, kristallines 1,4-Benzodioxin-Derivat **11** als einziges Produkt, das folgende relevante spektroskopische Daten aufweist: Im IR-Spektrum tritt bei $3600 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ eine breite O – H-Absorption auf, und neben einer mittelstarken Schwingung bei 1680 cm^{-1} , die wahrscheinlich dem Strukturelement eines Enolethers und/oder Imins entspricht, erscheint noch eine intensive C=O-Bande bei 1628 cm^{-1} . Neben dem Methyl-Singulett bietet das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum drei Aromaten-Multipletts bei $\delta = 7.50 - 7.74, 8.13 - 8.30$ und $8.78 - 8.95$ im 2:1:1-Flächenverhältnis sowie ein mit D_2O austauschbares breites Singulett bei $\delta = 9.35 - 9.60$, das wir einem Enol-OH zuordnen. Weiterhin liefert die saure Hydrolyse das Benzothiazol **1**. Diese Befunde sind sowohl mit Konstitution **11** als auch mit **13** vereinbar.

Die Konstitutionszuordnung zu einer der in Frage kommenden Formeln **11** oder **13** ist dagegen mit Hilfe der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie unter Einbezug der eigens für Vergleichszwecke synthetisierten Trifluoracetyl-Verbindung **14** möglich. So bietet das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **11** neben weiteren mit **11** in Einklang stehenden Resonanzen für C-2 bei $\delta = 163.81$ ein durch die NCH_3 -Gruppe zum Quartett mit $^3J = 4.8 \text{ Hz}$ aufgespaltenes Signal, während der Carbonylkohlenstoff bei $\delta = 188.44$ als Singulett erscheint. Demgegenüber zeigt die Vergleichsverbindung **14**, die im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum nur eine CF_3 -Resonanz bei $\delta = -68.33$ als Quartett mit $^5J_{\text{HF}} = 1.5 \text{ Hz}$ besitzt und somit einheitlich ist, im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) den Carbonylkohlenstoff bei $\delta = 156.52$ als Quartett von Quartetts mit $^2J_{\text{CF}} = 38.61 \text{ Hz}$ und $^3J_{\text{CH}} = 3.23 \text{ Hz}$. Diese Daten sprechen eindeutig für Konstitution **11**, da bei Vorliegen von **13** der Carbonylkohlenstoff wie in der Vergleichsverbindung **14** durch die NCH_3 -Gruppe eine Quartett-Aufspaltung aufweisen sollte.

Die hier beobachtete strenge locospezifische **11**-Bildung bedarf einer mechanistischen Interpretation. Eine [4 + 2]-Cycloaddition des *o*-Chloranils an ein mit **3a** im valenztautomeren Gleichgewicht befindliches Keten-Derivat vom Typ **12** mit anschließender Protonenverschiebung zu **11** ist wohl auszuschließen, da **3a** unter analogen **11**-Bildungsbedingungen mit überschüssigem Morpholin als Keten-Absangereagenz keine Reaktion zeigt. Selbst eine geringe Stationärkonzentration an **12** kann somit ausgeschlossen werden. Auch eine analog der **16**-Bildung als Primärsschritt formulierte [4 + 4]-Cycloaddition von *o*-Chloranil an einkernige Pyrimidinium-4-olate²¹⁾, die entweder zwei- oder mehrstufig zu Bicyclen vom Typ **15** führen oder einstufig als [$_{\pi}4_s + _{\pi}4_a$]-Prozeß ablaufen sollte, bietet keine plausible Erklärung für die ausschließliche Bildung von **11** und nicht auch von **13**.

Wir nehmen deshalb an, daß der **11**-Bildung eine [4 + 2]-Cycloaddition des *o*-Chloranils an die 2,3-Stellung von **3a** zugrunde liegt und das Primärraddukt **9** die im Formelschema skizzierte Ringöffnung unter Protonenverschiebung zu **11** erleidet. Da dieser Mechanismus ebenso für die nicht-beobachtete **13**-Bildung durch Cycloaddition an die 3,4-Position von **3a** über das Primärraddukt

10 zutrifft, sichteten wir mit Hilfe der MO-Störungstheorie die diesen beiden alternativen Cycloadditionswegen zugrunde liegenden energetisch bevorzugten Grenzorbitalwechselwirkungen.

Die MNDO-Rechnung¹¹⁾ des *o*-Chloranils unter Verwendung der für *o*-Benzochinon bekannten Bindungsabstände²²⁾ ergab für die Grenzorbitale die Eigenwerte $E_{HO} = -10.65$ und $E_{I,U} = -2.58$ eV. Unter Berücksichtigung der für **3a** erhaltenen Eigenwerte (Abb. 1) sollte aufgrund der kleineren Energiedifferenz von $\Delta E = 5.75$ eV diese [4 + 2]-Cycloaddition einer HO(**3a**)-LU(*o*-Chloranil)-Grenzorbitalkontrolle unterliegen. Da jedoch die HO-**3a**-Grenzorbital-Koeffizienten in 2- und 4-Stellung (Tab. 2) nur geringe Unterschiede aufweisen, läßt sich aus der ermittelten Grenzorbitalwechselwirkung keine Locospezifität, d. h. ausschließliche **11**-Bildung ableiten.

Eine plausible Erklärung für die **11**-Bildung bietet dagegen die Annahme, daß vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der diskutierten [4 + 2]-Cycloaddition ein Charge-Transfer-Komplex (CT) durchlaufen wird, der die Locospezifität determiniert. Nimmt man im Formelbild der beiden alternativen Primäraddukte **9** und **10** je eine 180°-Drehung der *o*-Chloranil-Einheit um die O—O-Verbindungsachsen vor, so erkennt man klar, daß die CT-Wechselwirkung der Edukt- π -Systeme in der zu **9** führenden Cycloaddition energetisch günstiger sein sollte als vergleichsweise bei der **10**-Bildung. Obwohl die UV-VIS-spektroskopische Verfolgung der Reaktion weder einen CT-Komplex noch ein Zwischenprodukt erkennen läßt, spricht dieser Befund nicht gegen den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus. Im Gegenteil, bei Nachweis eines langlebigen CT-Komplexes im Reaktionsgemisch läßt dies eher den Schluß zu, der CT-Komplex liegt im Nebenschluß der Cycloaddition und nicht entlang der Reaktionskoordinate zur **9**-Bildung. Auch ¹H-NMR-spektroskopisch ist bei der üblichen Probenkopftemperatur kein Zwischenprodukt nachweisbar; man beobachtet im Zuge der Reaktion lediglich das Verschwinden der Eduktsignale begleitet vom Erscheinen der **11**-Produktsignale.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir aufrichtig für die Förderung dieses Forschungsprogramms. Unser besonderer Dank gilt auch der *Bayer AG* für großzügige Chemikalien-spenden, Herrn Prof. Dr. W. Thiel, Universität Wuppertal, für die Benutzung des Rechenprogramms und Herrn Dr. J. Kurz, *Bayer AG*, für die Aufnahme des 300-MHz-¹³C-NMR-Spektrums.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin Elmer Spektrophotometer 397. — UV-Spektren: Perkin Elmer Spektrophotometer 550. — ¹H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Gerät Varian EM 360 (60 MHz) und EM 390 (90 MHz). Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Spektren bei 60 MHz registriert. — ¹⁹F-NMR-Spektren: Gerät Varian EM 390. — ¹³C-NMR-Spektrum: Gerät Varian FT 80 A. — Massenspektren (70 eV): Gerät Varian MAT 311 A. — Schmelzpunkte: unkorrigiert. — Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60, Korngröße 0.043 – 0.065 mm der Fa. Merck, Säulendurchmesser 2.5 cm. — Präparative DC-Platten: 2 mm Kieselgel F₂₅₄ der Fa. Merck.

4-Oxo-4*H*-benzothiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-1-i um-2-olate 3

Allgemeine Arbeitsweise: Ein inniges Gemisch aus 10.0 mmol 2-(Methylamino)benzothiazol (**1**) und 10.0 mmol entsprechend substituiertem Malonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylester)⁹⁾ **2a – d** wird i. Ölpumpenvak. bei 160°C (Bad) 4 – 7 min zusammengeschmolzen, das gebildete 2,4,6-Trichlorphenol abdestilliert und der Schmelzkuchen aus absol. Toluol umkristallisiert.

*1-Methyl-4-oxo-4*H*-benzothiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-1-i um-2-olat (**3a**):* 1.81 g (78%) hellgelbe Kristalle mit Zers.-P. 226 – 227°C. — IR (KBr): 3115, 3060, 3010 (CH), 1675, 1655 (C=O), 1579,

1547 ($C=C$), 760 cm^{-1} (*o*-disubst. $C_6\text{H}_4$ -Wagging); weitere intensive Banden bei 1366, 1263, 1240 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 219 (4.20), 243 (4.37), 293 nm (3.51). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): δ = 3.67 (s; 3H, NCH_3), 5.17 (s; 1H, 3-H), 7.40 – 7.83 (m; 3H, Aromaten-H), 9.08 – 9.25 (m; 1H, 6-H). – MS (250 °C): m/e = 232 (38%, M^+), 204 (41, $M^+ - CO$), 164 (42, 1 $^+$), 163 (26), 136 (100), 135 (64), 109 (20), 108 (29), 96 (22), 69 (36, $C_3\text{HO}_2^+$).

$C_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (232.3) Ber. C 56.88 H 3.47 N 12.06 Gef. C 56.72 H 3.30 N 12.06

1,3-Dimethyl-4-oxo-4*H*-benzothiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-1-iium-2-olat (3b): 2.06 g (84%) farblose Kristalle mit Zers.-P. 265 – 266 °C. – IR (KBr): 3108, 3070, 2942 (CH), 1670 w, 1622 ($C=O$), 1580, 1542 ($C=C$), 770 cm^{-1} (*o*-disubst. $C_6\text{H}_4$ -Wagging); weitere intensive Banden bei 1456, 1367, 1274 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 213 (4.42), 248 (4.50), 286 (3.60), 297 (3.52), 315 nm (3.48). – MS (260 °C): m/e = 246 (38%, M^+), 218 (43, $M^+ - CO$), 217 (29), 189 (21), 149 (13), 136 (14), 83 (100, $C_4\text{H}_3\text{O}_2^+$).

$C_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (246.3) Ber. C 58.52 H 4.09 N 11.38 Gef. C 58.20 H 3.85 N 11.38

3-Benzyl-1-methyl-4-oxo-4*H*-benzothiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-1-iium-2-olat (3c): 2.87 g (89%) farblose Kristalle mit Schmp. 246 – 247 °C. – IR (KBr): 3110, 3060, 2918 (CH), 1629 br ($C=O$), 1578, 1550 ($C=C$), 768 (*o*-disubst. $C_6\text{H}_4$ -Wagging), 743, 710, 702 cm^{-1} ($C_6\text{H}_5$ -Wagging); weitere starke Banden bei 1449, 1367, 1345, 1276, 510 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 213 (4.37), 218 (4.37), 248 (4.42), 286 (3.60), 297 (3.55), 315 nm (3.52). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): δ = 3.62 (s; 3H, NCH_3), 3.85 (s; 2H, CH_2), 7.07 – 7.70 (m; 8H, Aromaten-H), 9.13 – 9.30 (m; 1H, 6-H). – MS (260 °C): m/e = 322 (8%, M^+), 294 (5, $M^+ - CO$), 217 (7), 164 (8, 1 $^+$), 136 (11), 131 (8), 109 (5), 91 (100, $C_6\text{H}_5\text{CH}_2$), 77 (14).

$C_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (322.4) Ber. C 67.06 H 4.38 N 8.69 S 9.95
Gef. C 67.02 H 4.38 N 8.42 S 9.62

1-Methyl-4-oxo-3-phenyl-4*H*-benzothiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-1-iium-2-olat (3d): 2.91 g (94%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 206 – 207 °C (Lit.¹⁰⁾ 86%, 205 °C). – IR (KBr): 1625 ($C=O$), 1580, 1553 ($C=C$), 762 (*o*-disubst. $C_6\text{H}_4$ -Wagging), 730, 693 cm^{-1} ($C_6\text{H}_5$ -Wagging). – UV (Methanol): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 210 (4.51), 253 (4.34), 330 nm (3.61). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): δ = 3.67 (s; 3H, NCH_3), 7.07 – 7.77 (m; 8H, Aromaten-H), 9.13 – 9.30 (m; 1H, 6-H). – MS (260 °C): m/e = 308 (1%, M^+), 280 (1.5, $M^+ - CO$), 198 (2), 196 (2), 164 (2, 1 $^+$), 97 (2), 77 (3), 65 (100).

Cycloadditionen von 3 an symmetrische Alkine

1-Oxo-1*H*-pyrido[2,1-*b*]benzothiazol-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (5a): Die Suspension aus 0.460 g (1.98 mmol) **3a**, 0.850 g (5.99 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 30 ml absol. Xylool wird 2 h unter Rückfluß gekocht, heiß filtriert, i. Vak. eingeengt und der Rückstand aus absol. Xylool zu 0.370 g (59%) orangegelben Nadeln mit Schmp. 192 – 193 °C umkristallisiert. – IR (KBr): 3120, 3070, 2990, 2950, 2848 (CH), 1738, 1690, 1659 ($C=O$), 1576, 1560 ($C=C$), 755 cm^{-1} (*o*-disubst. $C_6\text{H}_4$ -Wagging); weitere intensive Banden bei 1485, 1445, 1413, 1310, 1270, 1208, 1151 cm^{-1} . – UV (CHCl_3): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 238 (4.20), 259 (4.04), 306 (4.20), 352 (4.03), 368 nm (4.09). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.92 (s; 3H, OCH_3), 3.93 (s; 3H, OCH_3), 6.43 (s; 1H, 2-H), 7.39 – 7.87 (m; 3H, Aromaten-H), 9.13 – 9.37 (m; 1H, 9-H). – MS (300 °C): m/e = 317 (94%, M^+), 290 (11), 286 (33, $M^+ - \text{OCH}_3$), 258 (100, $M^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$), 231 (22), 228 (44), 202 (22), 200 (17), 199 (17, $M^+ - 2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 172 (34).

$C_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{S}$ (317.3) Ber. C 56.78 H 3.49 N 4.41 Gef. C 57.23 H 3.58 N 4.34
Ber. 317.0355 Gef. 317.0354 (MS)

2-Methyl-1-oxo-1*H*-pyrido[2,1-*b*]benzothiazol-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (5b): 0.739 g (3.00 mmol) **3b**, 1.28 g (9.01 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 35 ml absol. Xylol werden 11 h unter Rückfluß gekocht und i. Vak. eingeengt. Trennung des Rückstands durch SC (Säulenfüllhöhe 18 cm) mit Toluol/Essigester (1:1) ergibt 0.480 g (48%) farblose, verfilzte Nadeln mit Schmp. 172–173 °C (aus absol. Methanol). – IR (KBr): 3110, 3080, 3070, 2950, 2925, 2845 (CH), 1735, 1691, 1645 (C=O), 1588, 1575 (C=C), 782, 765 cm⁻¹ (*o*-disubst. C₆H₄-Wagging); weitere intensive Banden bei 1510, 1440, 1395, 1315, 1242 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 199 (4.25), 227 (4.26), 308 (4.22), 350 (4.09), 366 nm (4.07). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.18 (s; 3H, 2-CH₃), 3.91 (s; 3H, OCH₃), 3.95 (s; 3H, OCH₃), 7.37–7.80 (m; 3H, Aromaten-H), 9.13–9.41 (m; 1H, 9-H). – MS (300 °C): *m/e* = 331 (100%, M⁺), 316 (3, M⁺ – CH₃), 300 (53, M⁺ – OCH₃), 285 (60), 272 (26, M⁺ – CO₂CH₃), 256 (17), 241 (28), 213 (75, M⁺ – 2 CO₂CH₃), 184 (70).

C₁₆H₁₃NO₅S (331.4) Ber. C 58.00 H 3.95 N 4.23 Gef. C 57.58 H 3.93 N 4.17
Ber. 331.0511 Gef. 331.0499 (MS)

3,4-Dibenzoyl-1*H*-pyrido[2,1-*b*]benzothiazol-1-on (5c): Nach 5stdg. Kochen unter Rückfluß von 1.39 g (5.98 mmol) **3a**, 1.64 g (7.00 mmol) Dibenzoylethien und 40 ml absol. Toluol wird die orangefarbene Lösung auf 20 ml eingeengt und bei –40 °C der Kristallisation überlassen. Umkristallisation aus absol. Toluol liefert 1.59 g (65%) gelbe Kristalle mit Schmp. 212–213 °C. – IR (KBr): 3125, 3080, 3060, 3025 (CH), 1672, 1634 (C=O), 1610, 1599, 1579, 1555, 1540 (C=C), 762 (*o*-disubst. C₆H₄-Wagging), 732, 695 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); weitere intensive Banden bei 1483, 1448, 1398, 1324, 1263, 1010 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 202 (4.55), 253 (4.47), 356 nm (4.24). – ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 6.62 (s; 1H, 2-H), 7.00–7.90 (m; 13H, Aromaten-H), 9.23–9.43 (m; 1H, 9-H). – MS (300 °C): *m/e* = 409 (34%, M⁺), 332 (15, M⁺ – C₆H₅), 304 (30, M⁺ – C₆H₅CO), 276 (11), 248 (14), 105 (100, C₆H₅CO⁺), 77 (99).

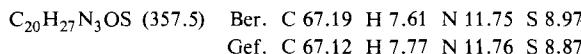
C₂₅H₁₅NO₃S (409.5) Ber. C 73.33 H 3.69 N 3.42 Gef. C 73.40 H 3.70 N 3.41

3,4-Dibenzoyl-2-methyl-1*H*-pyrido[2,1-*b*]benzothiazol-1-on (5d): Analog erhält man aus 1.23 g (4.99 mmol) **3b**, 1.40 g (5.98 mmol) Dibenzoylethien und 35 ml absol. Toluol nach 5 h Rückfluß 1.55 g (73%) gelbe Kristalle mit Schmp. 186–187 °C (aus absol. Toluol). – IR (KBr): 3050, 2905 (CH), 1668, 1658 (C=O), 1608, 1596, 1577, 1546 (C=C), 771 (*o*-disubst. C₆H₄-Wagging), 738, 691 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); weitere intensive Banden bei 1478, 1450, 1365, 1325 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 203 (4.57), 252 (4.45), 363 nm (4.18). – ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 2.11 (s; 3H, 2-CH₃), 7.02–7.80 (m; 13H, Aromaten-H), 9.23–9.40 (m; 1H, 9-H). – MS (280 °C): *m/e* = 423 (20%, M⁺), 408 (2, M⁺ – CH₃), 346 (6, M⁺ – C₆H₅), 318 (15, M⁺ – C₆H₅CO), 304 (10), 246 (10), 218 (10), 105 (100, C₆H₅CO⁺), 77 (93).

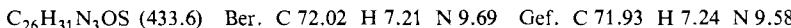
C₂₆H₁₇NO₃S (423.5) Ber. C 73.74 H 4.05 N 3.31 Gef. C 73.50 H 4.00 N 3.27

3,4-Bis(diethylamino)-2-methyl-1*H*-pyrido[2,1-*b*]benzothiazol-1-on (5e): Die Suspension aus 0.990 g (4.02 mmol) **3b**, 2.00 g (11.9 mmol) Bis(diethylamino)ethin²³⁾ und 60 ml absol. Xylol wird unter Rühren und in Stickstoffatmosphäre 12 h auf 130 °C (Bad) erhitzt, i. Ölumpenvak. eingeengt und das rote Öl durch SC (Säulenfüllhöhe 6 cm, *R*_F = 0.28) mit Toluol/Essigester (9:1) getrennt. Kristallisation aus *n*-Pantan liefert 0.400 g (28%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 108–109 °C. – IR (KBr): 2960, 2920, 2840 (CH), 1625 (C=O), 1582, 1558 (C=C), 768, 757 cm⁻¹ (*o*-disubst. C₆H₄-Wagging); weitere intensive Banden bei 1480, 1442, 1410, 1230 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 204 (4.39), 215 (4.40), 332 (3.95), 368 nm (4.02). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.07 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 1.10 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 2.17 (s; 3H, 2-CH₃), 3.13 (q, *J* = 7.0 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂), 3.23 (q, *J* = 7.0 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂), 7.23–7.63 (m; 3H, Aromaten-H), 9.12–9.40 (m; 1H, 9-H). – MS (270 °C):

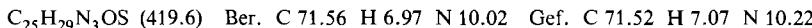
m/e = 357 (62%, M⁺), 328 (100, M⁺ - C₂H₅), 299 (41, M⁺ - 2 C₂H₅), 285 (25, M⁺ - N(C₂H₅)₂), 258 (84), 229 (30), 313 (12, M⁺ - 2 N(C₂H₅)₂), 186 (30), 174 (28), 162 (12), 136 (23), 109 (31), 94 (19), 82 (30), 70 (43), 57 (34).



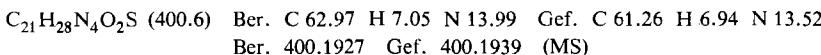
2-Benzyl-3,4-bis(diethylamino)-1*H*-pyrido[2,1-*b*]benzothiazol-1-on (5f): Nach 8stdg. Erhitzen von 1.13 g (3.50 mmol) **3c**, 2.00 g (11.9 mmol) Bis(diethylamino)ethin²³⁾ und 60 ml absol. Xylo auf 130°C (Bad) ergibt die SC-Trennung (*R*_F = 0.48) des Eindampfrückstands mit Toluol/Essigester (9:1) 0.590 g (39%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 96.5 – 97.5°C (aus *n*-Pantan). – IR (KBr): 3110, 3050, 3010, 2960, 2920, 2840 (CH), 1624 (C=O), 1598, 1582, 1559 (C=C), 754 (*o*-disubst. C₆H₄-Wagging), 726, 696 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); weitere intensive Banden bei 1438, 1417 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 205 (4.51), 339 (3.97), 370 nm (4.08). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 1.15 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 3.17 (q, *J* = 7.0 Hz; 8H, 2 N(CH₂CH₃)₂), 4.12 (s; 2H, CH₂), 7.07 – 7.72 (m; 3H, Aromaten-H), 7.20 (s; 5H, C₆H₅), 9.17 – 9.43 (m; 1H, 9-H). – MS (280°C): *m/e* = 433 (14%, M⁺), 404 (23, M⁺ - C₂H₅), 375 (9, M⁺ - 2 C₂H₅), 362 (13), 333 (29), 161 (11), 115 (16), 109 (15), 91 (35, C₆H₅CH₂⁺), 77 (15), 43 (100).



3,4-Bis(diethylamino)-2-phenyl-1*H*-pyrido[2,1-*b*]benzothiazol-1-on (5g): Aus 1.09 g (3.53 mmol) **3d**, 2.00 g (11.9 mmol) Bis(diethylamino)ethin²³⁾ und 60 ml absol. Xylo erhält man nach 4stdg. Erhitzen auf 130°C (Bad) und SC (Fließmittel Toluol/Essigester (9:1), *R*_F = 0.33) 0.570 g (38%) gelbe Kristalle mit Schmp. 138.5 – 139.5°C (aus *n*-Pantan). – IR (KBr): 3110, 3040, 2960, 2920, 2850 (CH), 1619 (C=O), 1598, 1581, 1542 (C=C), 758 (*o*-disubst. C₆H₄-Wagging), 733, 700 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); weitere intensive Banden bei 1438, 1413 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 203 (4.52), 271 (4.19), 343 (4.08), 369 nm (4.14). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.99 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 1.14 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 2.88 (q, *J* = 7.0 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂), 3.20 (q, *J* = 7.0 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂), 7.23 – 7.63 (mc, 3H, Aromaten-H), 7.36 (s; 5H, C₆H₅), 9.10 – 9.33 (m; 1H, 9-H). – MS (280°C): *m/e* = 419 (6%, M⁺), 390 (4, M⁺ - C₂H₅), 361 (1, M⁺ - 2 C₂H₅), 346 (2, M⁺ - HN(C₂H₅)₂), 320 (5), 161 (4), 77 (10), 57 (41), 43 (36), 42 (64), 41 (68), 39 (100).



(E,Z)-4-[(Diethylamino)(diethylcarbamoyl)methylen]-1-methyl-4*H*-benzothiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-1-i um-2-olat (7a, b): Nach 2stdg. Erhitzen unter Stickstoffatmosphäre von 0.930 g (4.00 mmol) **3a, 1.50 g (8.93 mmol) Bis(diethylamino)ethin²³⁾** und 60 ml absol. Xylo auf 130°C (Bad) wird die rote Lösung i. Vak. eingeeengt und der Rückstand durch DC (*R*_F = 0.67) mit Toluol/Essigester (1:1) in 0.650 g (41%) gelbes Öl getrennt. Laut ¹H-NMR-Spektrum liegt eine 70:30-Mischung aus **7a** und **7b** vor. Eine befriedigende Elementaranalyse konnte wegen beginnender Verharzung bei Raumtemp. nicht erzielt werden. – IR (CCl₄): 3060, 2970, 2930, 2870 (CH), 1705, 1662, 1601 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 1.10, 1.27 (2 t, *J* = 7.0 Hz; 12H, N(CH₂CH₃)₂ von **7a**; 2 t von **7b** überlagert), 2.86, 3.00, 3.49, 3.66 (4 q, *J* = 7.0 Hz; N(CH₂CH₃)₂ von **7a, b**), 3.57 (s; 3H, CH₃ von **7b**), 4.00 (s; 3H, CH₃ von **7a**), 4.61 (s; 1H, 3-H von **7a**), 6.16 (s; 1H, 3-H von **7b**), 7.03 – 7.43, 7.53 – 7.83 (2 m; 4H, Aromaten-H von **7a, b**). – MS (250°C): *m/e* = 400 (2%, M⁺), 343 (4, M⁺ - CH₃NCO), 236 (14, C₁₃H₂₀N₂O₂⁺), 164 (26, 1⁺), 39 (100).

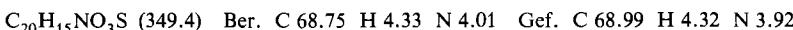


Cycloadditionen von 3 an unsymmetrische Alkine

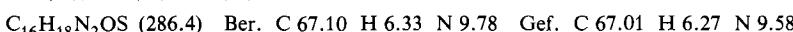
2-Methyl-1-oxo-1*H*-pyrido[2,1-*b*]benzothiazol-4-carbonsäure-methylester (8a): Nach 3stdg. Erhitzen von 1.23 g (4.99 mmol) **3b**, 1.26 g (15.0 mmol) Propiolsäure-methylester und 30 ml absol. Xylol auf 140 °C (Bad) erhält man durch Kristallisation aus der Reaktionslösung bei –40 °C 1.04 g (76%) farblose, verfilzte Nadeln mit Schmp. 176–177 °C (aus absol. Toluol). Ein isomeres Produkt ist ¹H-NMR-analytisch und durch DC nicht feststellbar. – IR (KBr): 3120, 3060, 3000, 2948, 2920 (CH), 1695, 1650 (C=O), 1603, 1581, 1522 (C=C), 778 cm^{–1} (*o*-disubst. C₆H₄-Wagging); weitere intensive Banden bei 1432, 1303, 1258, 1202 cm^{–1}. – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 238 (4.22), 309 (4.26), 349 (4.12), 366 nm (4.11). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.23 (d, *J* = 1.0 Hz; 3H, 2-CH₃), 3.90 (s; 3H, OCH₃), 7.27–7.82 (m; 3H, Aromaten-H), 7.81 (q, *J* = 1.0 Hz; 1H, 3-H), 9.08–9.35 (m; 1H, 9-H). – MS (300 °C): *m/e* = 273 (100%, M⁺), 245 (36), 244 (22), 242 (24, M⁺ – OCH₃), 230 (19), 214 (47, M⁺ – CO₂CH₃), 202 (9), 186 (39).



2-Benzyl-1-oxo-1*H*-pyrido[2,1-*b*]benzothiazol-4-carbonsäure-methylester (8b): Analog erhält man durch 8stdg. Erhitzen von 1.61 g (4.99 mmol) **3c**, 1.26 g (15.0 mmol) Propiolsäure-methylester und 30 ml absol. Xylol nach Kühlung auf –40 °C 1.12 g (64%) farblose, verfilzte Kristalle mit Schmp. 174–175 °C (aus absol. Toluol). Ein zweites Isomeres konnte nicht festgestellt werden (DC, ¹H-NMR). – IR (KBr): 3110, 3080, 3025, 2980, 2940, 2920, 2840 (CH), 1690, 1655 (C=O), 1600, 1582, 1518 (C=C), 779 (*o*-disubst. C₆H₄-Wagging), 759, 696 cm^{–1} (C₆H₅-Wagging); weitere intensive Banden bei 1308, 1258, 1200 cm^{–1}. – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 237 (4.28), 309 (4.29), 352 (4.19), 368 nm (4.19). – ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 3.90 (s; 3H, OCH₃), 3.97 (d, *J* = 0.75 Hz; 2H, CH₂), 7.15–7.67 (m; 3H, Aromaten-H), 7.32 (s; 5H, C₆H₅), 7.80 (t, *J* = 0.75 Hz; 1H, 3-H), 9.12–9.33 (m; 1H, 9-H). – MS (300 °C): *m/e* = 349 (100%, M⁺), 334 (7, M⁺ – CH₃), 320 (10), 318 (7, M⁺ – OCH₃), 306 (10), 290 (32, M⁺ – CO₂CH₃), 288 (15), 272 (30), 260 (39), 244 (88), 91 (54, C₆H₅CH₂⁺), 77 (17).

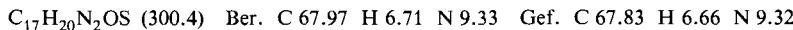


3-Diethylamino-4-methyl-1*H*-pyrido[2,1-*b*]benzothiazol-1-on (8c): Die Suspension aus 0.700 g (3.01 mmol) **3a**, 1.00 g (9.01 mmol) 1-(Diethylamino)propin und 30 ml absol. Toluol wird unter Stickstoffatmosphäre 2 h bei 100 °C (Bad) gerührt und die entstandene rote Lösung i. Ölpumpenvak. bei einer Badtemp. bis 60 °C eingeengt. Trennung des Rückstands durch SC (Säulenfüllhöhe 6 cm) mit Benzol/Essigester (9:1) liefert nach Umkristallisation aus *n*-Pentan 0.330 g (38%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 108–109 °C (*R_F* = 0.13). – IR (KBr): 3110, 3055, 2960, 2920, 2850 (CH), 1645 (C=O), 1586, 1560 (C=C), 767, 753 cm^{–1} (*o*-disubst. C₆H₄-Wagging); weitere intensive Banden bei 1490, 1442, 1420 cm^{–1}. – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 201 (4.27), 213 (4.29), 240 (4.35), 304 (4.11), 351 nm (4.17). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.12 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 2.15 (s; 3H, 4-CH₃), 3.18 (q, *J* = 7.0 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂), 5.98 (s; 1H, 2-H), 7.25–7.70 (m; 3H, Aromaten-H), 9.14–9.38 (m; 1H, 9-H). – MS (250 °C): *m/e* = 286 (100%, M⁺), 271 (25, M⁺ – CH₃), 257 (79, M⁺ – C₂H₅), 215 (24), 214 (24, M⁺ – N(C₂H₅)₂), 186 (56), 174 (18), 163 (32), 109 (29).



3-Diethylamino-2,4-dimethyl-1*H*-pyrido[2,1-*b*]benzothiazol-1-on (8d): Aus 0.740 g (3.00 mmol) **3b**, 1.00 g (9.01 mmol) 1-(Diethylamino)propin und 30 ml absol. Toluol erhält man nach 8stdg. Erwärmen auf 100 °C (Bad) und analoger Aufarbeitung 0.350 g (39%) blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 70.5–71.5 °C (*R_F* = 0.27). – IR (KBr): 3112, 3055, 2950, 2918, 2850 (CH), 1639 (C=O), 1588, 1568 (C=C), 760, 752, 743 cm^{–1} (*o*-disubst. C₆H₄-Wagging); weitere intensive Banden bei 1500, 1447, 1407, 1229 cm^{–1}. – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 202 (4.38), 217 (4.39), 238 (4.26), 359 nm (4.10). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.06 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂),

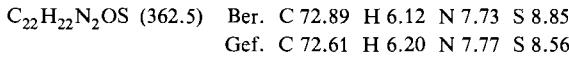
2.18 (s; 3H, CH₃), 2.22 (s; 3H, CH₃), 3.20 (q, *J* = 7.0 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂), 7.28 – 7.67 (m; 3H, Aromaten-H), 9.23 – 9.41 (m; 1H, 9-H). – MS (260 °C): *m/e* = 300 (71%, M⁺), 285 (33, M⁺ – CH₃), 271 (100, M⁺ – C₂H₅), 227 (12, M⁺ – HN(C₂H₅)₂), 200 (47), 186 (12), 173 (10), 109 (10), 100 (16), 96 (10), 72 (18).



2-Benzyl-3-diethylamino-4-methyl-1*H*-pyrido[2,1-*b*]benzothiazol-1-on (8e): 4.5stdg. Erwärmen von 0.970 g (3.01 mmol) **3e** und 1.00 g (9.01 mmol) 1-(Diethylamino)propin in 30 ml absol. Toluol auf 90 °C (Bad) ergibt nach Umkristallisieren des i. Vak. erhaltenen Eindampfrückstands 0.880 g (78%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 152 – 153 °C (aus absol. Methanol). – IR (KBr): 3110, 3055, 2958, 2905, 2840 (CH), 1622 (C=O), 1582, 1556 (C=C), 750 (*o*-disubst. C₆H₄-Wagging), 738, 703 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); weitere intensive Banden bei 1484, 1446, 1405 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 204 (4.57), 239 (4.30), 363 nm (4.24). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 2.23 (s; 3H, 4-CH₃), 3.14 (q, *J* = 7.0 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂), 4.17 (s; 2H, CH₂), 7.03 – 7.77 (m; 3H, Aromaten-H), 7.26 (s; 5H, C₆H₅), 9.23 – 9.57 (m; 1H, 9-H). – MS (250 °C): *m/e* = 376 (34%, M⁺), 347 (100, M⁺ – C₂H₅), 304 (25, M⁺ – N(C₂H₅)₂), 285 (29, M⁺ – C₆H₅CH₂), 269 (31), 200 (61), 186 (12), 148 (10), 141 (18), 115 (17), 109 (13), 105 (16), 100 (10), 91 (39, C₆H₅CH₂⁺), 77 (13), 72 (31, N(C₂H₅)₂⁺), 65 (26), 63 (22).



3-Diethylamino-4-methyl-2-phenyl-1*H*-pyrido[2,1-*b*]benzothiazol-1-on (8f): Nach 3stdg. Erwärmen von 0.620 g (2.01 mmol) **3d**, 0.670 g (6.04 mmol) 1-(Diethylamino)propin und 30 ml absol. Toluol auf 80 °C (Bad) liefert der Eindampfrückstand aus absol. Methanol 0.490 g (67%) blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 162 – 163 °C. – IR (KBr): 3120, 3040, 2958, 2860, 2810 (CH), 1625 (C=O), 1586, 1562 (C=C), 750 (*o*-disubst. C₆H₄-Wagging), 738, 710, 699 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); weitere intensive Banden bei 1495, 1436, 1404, 1278 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 202 (4.52), 214 (4.44), 267 (4.15), 362 nm (4.24). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.98 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 2.23 (s; 3H, 4-CH₃), 2.80 (q, *J* = 7.0 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂), 7.25 – 7.70 (m; 3H, Aromaten-H), 7.39 (s; 5H, C₆H₅), 9.13 – 9.41 (m; 1H, 9-H). – MS: *m/e* = 362 (93%, M⁺), 347 (25, M⁺ – CH₃), 333 (100, M⁺ – C₂H₅), 291 (18), 262 (45), 100 (42), 72 (32, N(C₂H₅)₂⁺).



Cycloaddition von **3a** an *o*-Chloranil

3-(5,6,7,8-Tetrachlor-3-hydroxy-1,4-benzodioxin-2-ylcarbonyl)benzothiazolin-2-methylimin (11): Die Mischung aus 0.697 g (3.00 mmol) **3a**, 0.860 g (3.47 mmol) *o*-Chloranil und 30 ml absol. Acetonitril wird 3 d bei Raumtemp. im Dunkeln gerührt und der abgesaugte Niederschlag aus Acetonitril zu 1.18 g (82%) hellgelben Kristallen mit Zers.-P. 178 – 180 °C umkristallisiert. DC des Rohprodukts zeigt mit Toluol/Essigester (1:1) als Fließmittel nur **11** mit *R*_F = 0.27.

Analoge Behandlung von **3a** mit überschüssigem Morpholin liefert quantitativ **3a**, jedoch kein Keten-Abfangprodukt. – IR (KBr): 3600 – 2800 (OH), 1680 (Enolether, Imin?), 1628 st (C=O), 1588, 1555, 1532 (C=C), 782, 770 cm⁻¹ (*o*-disubst. C₆H₄-Wagging); weitere intensive Banden bei 1458, 1379, 1245 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 210 (4.61), 246 (4.47), 298 nm (3.90). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 90 MHz): δ = 3.60 (s; 3H, NCH₃), 7.50 – 7.74 (m; 2H, Aromaten-H), 8.13 – 8.30 (m; 1H, Aromaten-H), 8.78 – 8.95 (m; 1H, Aromaten-H), 9.35 – 9.60 (s, breit; 1H, Enol-OH mit D₂O austauschbar). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 33.66 (q, ¹J = 143.6 Hz; 1C, NCH₃), 78.64 (s; 1C, C-2'), 93.66 (s; 1C, C-3'), 119.45, 123.04, 123.69, 123.78, 127.31, 128.57,

129.54, 136.84, 142.12, 142.24, 158.65, 158.84 (12 s im H-entkoppelten Spektrum; 12 C, Aromaten-C), 163.81 (q; $^3J = 4.8$ Hz; 1 C, C-2), 188.44 (s; 1 C, C=O).

$C_{17}H_8Cl_4N_2O_4S$ (478.2) Ber. C 42.70 H 1.69 N 5.86 S 6.71
Gef. C 42.75 H 1.53 N 5.95 S 6.73

Überführung von 11 in 1: Nach 2stdg. Behandlung von 0.480 g (1.00 mmol) 11, 20 ml Tetrahydrofuran/Wasser (1:1) und 2.0 ml konz. Salzsäure bei 60°C wird die dunkle Lösung mit Dichlormethan gewaschen, die wäßrige Phase mit verd. Natronlauge alkalisiert und dreimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Der Eindampfrückstand der organischen Phase liefert 80 mg (50%) farblose Kristalle mit Schmp. 130–132°C (aus Ether), übereinstimmend mit authent. 1 (Misch-Schmp., IR-Vergleich).

N-(Benzothiazol-2-yl)-N-methyl-trifluoracetamid (14): Die Lösung aus 3.28 g (20.0 mmol) 1, 4.62 g (22.0 mmol) Trifluoracetanhydrid und 50 ml absol. Toluol wird 5 h auf 100°C (Bad) erhitzt, heiß filtriert und im Tiefkühlschrank der Kristallisation überlassen. Man erhält 3.77 g (73%) farblose Kristalle mit Schmp. 156–157°C (aus absol. Toluol). – IR (KBr): 1689 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): $\delta = 3.90$ (q, $^5J_{\text{HF}} = 1.5$ Hz; 3 H, NCH_3), 7.15–7.47 (m; 2 H, Aromaten-H), 7.65–7.88 (m; 2 H, Aromaten-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CCl_3F als externer Standard): $\delta = -68.33$ (q, $^5J_{\text{HF}} = 1.5$ Hz; CF_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 35.03$ (qq, $^1J_{\text{CH}} = 143.99$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 4.05$ Hz; 1 C, NCH_3), 115.99 (q, $^1J_{\text{CF}} = 287.11$ Hz; 1 C, CF_3), 121.19 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 163.72$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 8.28$ Hz; 1 C, C-6), 122.11 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 162.49$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 7.94$ Hz; 1 C, C-5), 124.86 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 161.61$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 7.83$ Hz; 1 C, C-7), 126.38 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 160.69$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 8.08$ Hz; 1 C, C-4), 133.30 (dd, $^3J_{\text{CH}} = 10.19$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 6.48$ Hz; 1 C, C-7a), 147.72 (dd, $^3J_{\text{CH}} = 9.52$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 6.76$ Hz; 1 C, C-3a), 156.52 (qq, $^2J_{\text{CF}} = 38.61$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 3.23$ Hz; 1 C, C=O), 158.60 (m; 1 C, C-2). – MS (300°C): $m/e = 260$ (100%, M $^+$).

$C_{10}H_7F_3N_2OS$ (260.3) Ber. C 46.15 H 2.71 N 10.77 Gef. C 46.35 H 2.48 N 10.79

¹⁾ Aus der Diplomarbeit *J. Blum*, Univ. Wuppertal 1984.

²⁾ *W. Friedrichsen, Th. Kappe und A. Böttcher*, Heterocycles **19**, 1083 (1982), und dort zitierte Literatur.

³⁾ *Th. Kappe und W. Lube*, Monatsh. Chem. **102**, 781 (1971).

⁴⁾ *K. T. Potts und M. Sorm*, J. Org. Chem. **36**, 8 (1971).

⁵⁾ *R. A. Coburn und R. A. Glennon*, J. Heterocycl. Chem. **10**, 487 (1973).

⁶⁾ *Th. Kappe und W. Lube*, Angew. Chem. **83**, 967 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 925 (1971).

⁷⁾ *K. T. Potts und M. Sorm*, J. Org. Chem. **37**, 1422 (1972).

⁸⁾ *R. A. Glennon, J. J. Gaines und M. E. Rogers*, J. Med. Chem. **24**, 766 (1981).

⁹⁾ *Th. Kappe*, Monatsh. Chem. **98**, 874 (1967).

¹⁰⁾ *K. T. Potts, R. Ehlinger und S. Kanemasa*, J. Org. Chem. **45**, 2474 (1980).

¹¹⁾ *M. J. S. Dewar und W. Thiel*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899, 4907 (1977).

¹²⁾ *C. Kratky und Th. Kappe*, J. Heterocycl. Chem. **18**, 881 (1981).

¹³⁾ *E. J. Vincent, R. Phan-Tan-Luu und J. Metzger*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 3530.

¹⁴⁾ *R. Sustmann*, Tetrahedron Lett. **1971**, 2717; Pure Appl. Chem. **40**, 569 (1974).

¹⁵⁾ *W. C. Herndon*, Chem. Rev. **72**, 157 (1972); Fortschr. Chem. Forsch. **46**, 141 (1974).

¹⁶⁾ *K. N. Houk*, Acc. Chem. Res. **8**, 361 (1975).

¹⁷⁾ *J. Bastide, N. El Ghandour und O. Henri-Rousseau*, Tetrahedron Lett. **1972**, 4225; Bull. Soc. Chim. Fr. **1973**, 2290.

¹⁸⁾ *J. Bastide und O. Henri-Rousseau*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1973**, 2294.

¹⁹⁾ *H. Gotthardt und U. Feist*, Chem. Ber. **118**, 785 (1985).

²⁰⁾ *R. Fuks, R. Buijle und H. G. Viehe*, Angew. Chem. **78**, 594 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 585 (1966).

²¹⁾ *W. Friedrichsen, R. Schmidt, G. J. van Hummel und D. M. W. van den Ham*, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 521.

²²⁾ *M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher*, J. Chem. Phys. **44**, 759 (1966).

²³⁾ *S. Y. Delavarenne und H. G. Viehe*, Chem. Ber. **103**, 1209 (1970).