

Synthese von 4-Oxo-4*H*-benzothiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-1-ium-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, Dibenzoylethin 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.

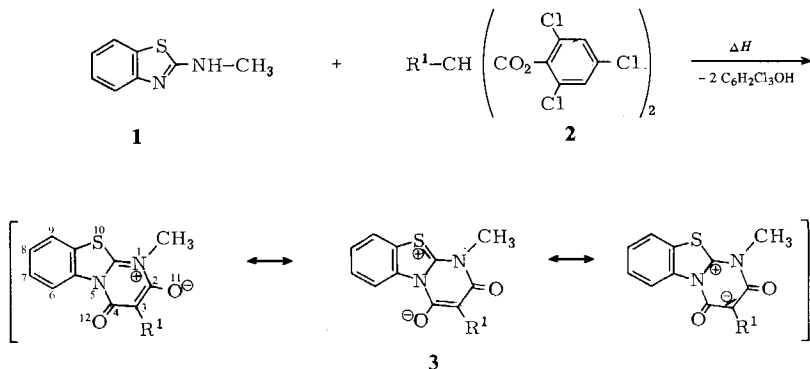
Synthesis of 4-Oxo-4*H*-benzothiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-1-ium-2-olates and their Cycloaddition Reactions to Electron-poor and Electron-rich Alkynes as well as to *o*-Chloranil¹⁾

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-dipolares 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 fehlgeschlugen^{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-ium-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-trichlorphenylestern)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) $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ [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 Solvenzien und in ihren hohen Schmelzpunkten offenbart. Wie bei den einkernigen Pyrimidinium-olaten³⁾ bieten auch die IR-Spektren von **3** infolge des Enolat-Charakters die Carbonylstreckschwingungen bei 1675–1622 cm⁻¹ (Tab. 1). In den UV-Spektren von **3a–c** liegt der längstwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang bei $\lambda_{\text{max}} = 293–315$ nm, während das Phenyl-Derivat **3d** deutlich längerwellig bei $\lambda_{\text{max}} = 330$ 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 Enschirmung durch die 4-ständige Carbonylgruppe 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 2π -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, Grenzorbtal-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. Grenzorbtal-Koeffizienten (c_f -HO, c_f -LU) und Nettoatomladungen q_x von **3a**

| Atom-Nr. ^{a)} | c_f -HO | c_f -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 Modell¹⁴⁻¹⁸⁾ gut erklärbar. Danach resultiert gemäß Abb. 1 beispielsweise für die Cycloaddition des Betains **3a** an die elektronenarme CC-Dreifachbindung des Propiolsäureesters wegen der kleineren Energielücke ($\Delta E = 8.58$ eV) eine energetisch bevorzugte HO(**3a**)-LU(Propiolsäureester)-Grenzorbtal-wechselwirkung, die aufgrund der unterschiedlichen Größen der Grenzorbtal-Koeffi-

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

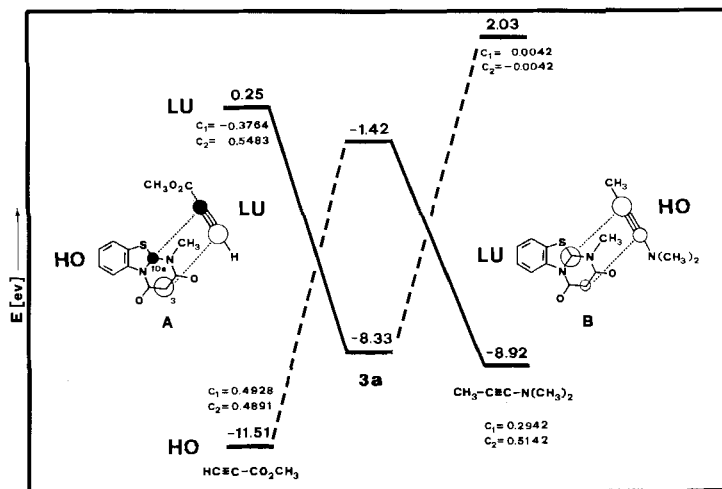


Abb. 1. HO-LU-Grenzorbital-Wechselwirkungsdiagramm von **3a** mit Propiolsäure-methylester und 1-(Dimethylamino)propin

Demgegenüber liegt bei Einsatz elektronenreicher CC-Dreifachbindungen quasi eine 1,4-Dipolare Cycloaddition mit *inverser* 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 sind¹⁴⁻¹⁹), sollte man in erster Näherung Cycloadditionen von **3** sowohl mit elektronenarmen als auch mit elektronenreichen Alkinen experimentell realisieren können.

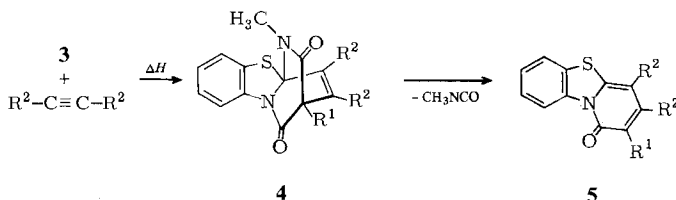
2.2. Cycloadditionen von **3** an symmetrische elektronenarme und elektronenreiche Alkine

Tatsächlich erbringt 2ständiges Rückflußkochen einer Xylol-Lösung aus **3a** in Gegenwart von 3.0 Moläquiv. Acetylendicarbonsäure-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 Wasserstoffe 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 $M - \text{CO}_2\text{CH}_3$ bei $m/e = 258$.

Offensichtlich erfolgt im Primärschritt der **5a**-Bildung eine 1,4-Dipolare Cycloaddition nach dem Schema [$\pi 4_s + \pi 2_s$] in 3,10a-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.



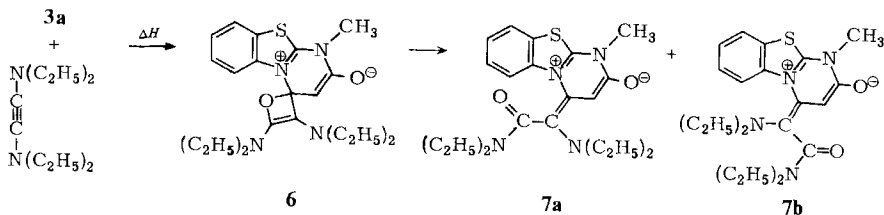
Tab. 3. 1*H*-Pyrido[2,1-*b*]benzothiazol-1-one **5** aus **3** und symmetrischen Alkinen

| 5 | R^1 | R^2 | Ausb. [%] | Schmp. [°C] | IR (KBr) $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ [cm^{-1}] |
|----------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------|----------------|---|
| a | H | CO_2CH_3 | 59 | 192 – 193 | 1738, 1690, 1659 |
| b | CH_3 | CO_2CH_3 | 48 | 172 – 173 | 1735, 1691, 1645 |
| c | H | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ | 65 | 212 – 213 | 1672, 1634 |
| d | CH_3 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ | 73 | 186 – 187 | 1668, 1658 |
| e | CH_3 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ | 28 | 108 – 109 | 1625 |
| f | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ | 39 | 96.5 – 97.5 | 1624 |
| g | C_6H_5 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ | 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-benzoyl ethin 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 $\Delta E = 7.50$ 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 $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei 1625–1619 cm^{-1} , und in den ^1H -NMR-Spektren liegt das Multiplett des Aromaten-9-*H* ebenfalls tieffeldverschoben bei $\delta = 9.10$ – 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 NCH_2 -Gruppen nicht getrennt wahrgenommen, sondern es kommt zu einer zufälligen Überlagerung bei $\delta = 3.17$. 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%, $\text{M}^+ - 1$) und 164 (26%, 1^+).

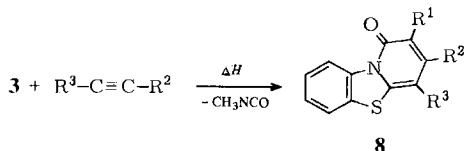
Die ungewöhnliche 7-Bildung wird offensichtlich eingeleitet durch eine formale [2 + 2]-Cycloaddition des Bis(diethylamino)ethins an die Carbonylgruppe in 4-Stellung von **3a** zu einem instabilen Oxeten-Derivat **6**, das unter den Reaktionsbedingungen elektrocyclische Ringöffnung zu **7** erleidet. 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 regioisomeren Produkten zu rechnen, jedoch sollte aufgrund der $\text{HO(3)-LU(Propiolester)}$ -Grenzorbitalwechselwirkung sowie der unterschiedlichen Größen der Grenzorbital-Koeffizienten an den Reaktionszentren das Regioisomere 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 dünnschichtchromatographisch 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 $\delta = 2.23$ mit einer Fernkopplungskonstante von $J = 1.0\text{ Hz}$ und der zugehörigen Quartett-Aufspaltung des 3-H bei $\delta = 7.81$ im ^1H -NMR-Spektrum. Auch das Aromaten-9-H erscheint wie bei den Verbindungen **5** als Multiplett nach $\delta = 9.08\text{--}9.35$ tieffeldverschoben, und im Massenspektrum entspricht der Basispeak dem Molekül-Ion bei $m/e = 273$.



Tab. 4. 1*H*-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) $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ [cm^{-1}] |
|----------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|---|
| a | CH_3 | H | CO_2CH_3 | 76 176–177 | 1695, 1650 |
| b | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ | H | CO_2CH_3 | 64 174–175 | 1690, 1655 |
| c | H | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ | CH_3 | 38 108–109 | 1645 |
| d | CH_3 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ | CH_3 | 39 70.5–71.5 | 1639 |
| e | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ | CH_3 | 78 152–153 | 1622 |
| f | C_6H_5 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ | 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 $\delta = 3.97$ zum Dublett und das 3-H bei $\delta = 7.80$ zum Triplet mit $J = 0.75\text{ Hz}$ 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%).

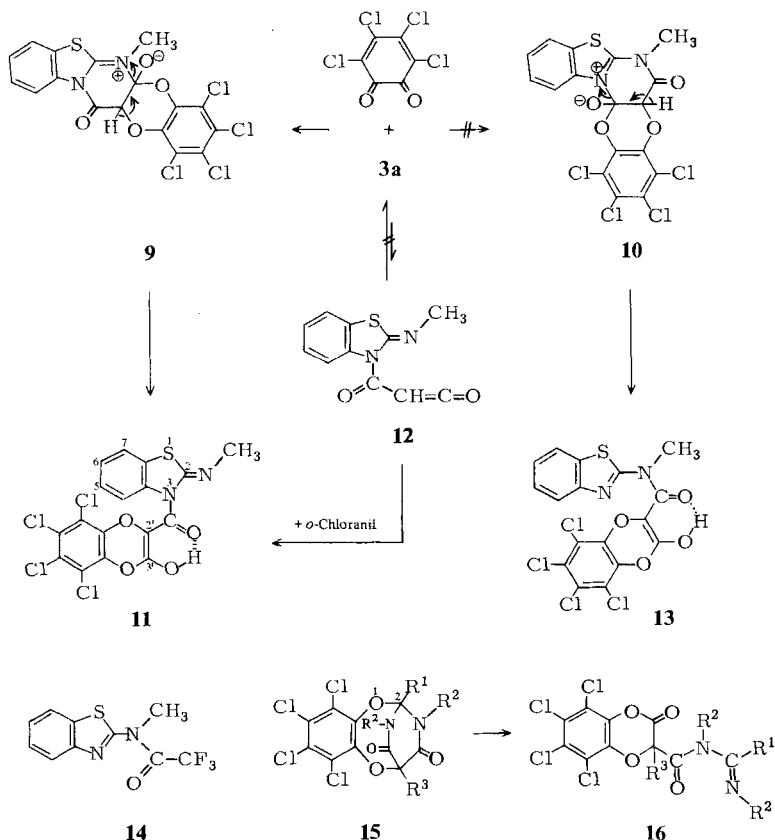
Demgegenüber sollte bei Einsatz der elektronenreichen unsymmetrischen CC-Dreifachbindung des 1-(Diethylamino)propins die Cycloaddition mit **3** jetzt gemäß der HO(Inamin)-LU(3)-Grenzorbitalwechselwirkung vom Typ B (Abb. 1) energetisch bevorzugt zu einem Produkt mit der Diethylaminogruppe in 3-Stellung 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 ^1H -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 $80-100^\circ\text{C}$ die Pyridon-Derivate **8d–f** der Tab. 4, die im ^1H -NMR-Spektrum beispielsweise das Aromaten-9-H als Multipllett 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 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 ¹H-NMR-Spektrum drei Aromaten-Multipletts bei δ = 7.50–7.74, 8.13–8.30 und 8.78–8.95 im 2:1:1-Flächenverhältnis sowie ein mit D₂O austauschbares breites Singulett bei δ = 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 ¹³C-NMR-Spektroskopie unter Einbezug der eigens für Vergleichszwecke synthetisierten Trifluoracetyl-Verbindung **14** möglich. So bietet das ¹³C-NMR-Spektrum von **11** neben weiteren mit **11** in Einklang stehenden Resonanzen für C-2 bei δ = 163.81 ein durch die NCH₃-Gruppe zum Quartett mit ³*J* = 4.8 Hz aufgespaltenes Signal, während der Carbonylkohlenstoff bei δ = 188.44 als Singulett erscheint. Demgegenüber zeigt die Vergleichsverbindung **14**, die im ¹⁹F-NMR-Spektrum nur eine CF₃-Resonanz bei δ = –68.33 als Quartett mit ⁵*J*_{HF} = 1.5 Hz besitzt und somit einheitlich ist, im ¹³C-NMR-Spektrum (300 MHz) den Carbonylkohlenstoff bei δ = 156.52 als Quartett von Quartetts mit ²*J*_{CF} = 38.61 Hz und ³*J*_{CH} = 3.23 Hz. Diese Daten sprechen eindeutig für Konstitution **11**, da bei Vorliegen von **13** der Carbonylkohlenstoff wie in der Vergleichsverbindung **14** durch die NCH₃-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-Abfangreagenz keine Reaktion zeigt. Selbst eine geringe Stationärkonzentration an **12** kann somit ausgeschlossen werden. Auch eine analog der **16**-Bildung als Primärschritt 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 [π 4_s + π 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 Primäraddukt **9** die im Formelschema skizzierte Ringöffnung unter Protonenverschiebung zu **11** erleidet. Da dieser Mechanismus ebenso für die nichtbeobachtete **13**-Bildung durch Cycloaddition an die 3,4-Position von **3a** über das Primäraddukt

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

Die MINDO-Rechnung¹¹⁾ des *o*-Chloranils unter Verwendung der für *o*-Benzochinon bekannten Bindungsabstände²²⁾ ergab für die Grenzorbitale die Eigenwerte $E_{\text{HO}} = -10.65$ und $E_{\text{LU}} = -2.58$ eV. Unter Berücksichtigung der für **3a** erhaltenen Eigenwerte (Abb. 1) sollte aufgrund der kleineren Energielücke von $\Delta E = 5.75$ eV diese [4 + 2]-Cycloaddition einer HO(**3a**)-LU(*o*-Chloranil)-Grenzorbtalkontrolle unterliegen. Da jedoch die HO-**3a**-Grenzorbtal-Koeffizienten in 2- und 4-Stellung (Tab. 2) nur geringe Unterschiede aufweisen, läßt sich aus der ermittelten Grenzorbtalwechselwirkung 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 Chemikalienspenden, 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-ium-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-ium-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_6H_4 -Wagging); weitere intensive Banden bei 1366, 1263, 1240 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 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, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 164 (42, 1^+), 163 (26), 136 (100), 135 (64), 109 (20), 108 (29), 96 (22), 69 (36, C_3HO_2^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (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-4H-benzothiazolo[3,2-a]pyrimidin-1-ium-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_6H_4 -Wagging); weitere intensive Banden bei 1456, 1367, 1274 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 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, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 217 (29), 189 (21), 149 (13), 136 (14), 83 (100, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2^+$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (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-4H-benzothiazolo[3,2-a]pyrimidin-1-ium-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_6H_4 -Wagging), 743, 710, 702 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); weitere starke Banden bei 1449, 1367, 1345, 1276, 510 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 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, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 217 (7), 164 (8, 1^+), 136 (11), 131 (8), 109 (5), 91 (100, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$), 77 (14).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (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-4H-benzothiazolo[3,2-a]pyrimidin-1-ium-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_6H_4 -Wagging), 730, 693 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 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, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 198 (2), 196 (2), 164 (2, 1^+), 97 (2), 77 (3), 65 (100).

Cycloadditionen von 3 an symmetrische Alkine

1-Oxo-1H-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. Xylol wird 2 h unter Rückfluß gekocht, heiß filtriert, i. Vak. eingeengt und der Rückstand aus absol. Xylol 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_6H_4 -Wagging); weitere intensive Banden bei 1485, 1445, 1413, 1310, 1270, 1208, 1151 cm^{-1} . – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 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, $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$), 258 (100, $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$), 231 (22), 228 (44), 202 (22), 200 (17), 199 (17, $\text{M}^+ - 2 \text{CO}_2\text{CH}_3$), 172 (34).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{S}$ (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-1H-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. eingengt. 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-1H-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) Dibenzoylathin und 40 ml absol. Toluol wird die orangerote Lösung auf 20 ml eingengt 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-1H-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) Dibenzoylathin 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-1H-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. Ölpumpenvak. eingengt und das rote Öl durch SC (Säulenfüllhöhe 6 cm, R_F = 0.28) mit Toluol/Essigester (9:1) getrennt. Kristallisation aus *n*-Pentan 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, $M^+ - C_2H_5$), 299 (41, $M^+ - 2 C_2H_5$), 285 (25, $M^+ - N(C_2H_5)_2$), 258 (84), 229 (30), 313 (12, $M^+ - 2 N(C_2H_5)_2$), 186 (30), 174 (28), 162 (12), 136 (23), 109 (31), 94 (19), 82 (30), 70 (43), 57 (34).

$C_{20}H_{27}N_3OS$ (357.5) Ber. C 67.19 H 7.61 N 11.75 S 8.97

Gef. C 67.12 H 7.77 N 11.76 S 8.87

2-Benzyl-3,4-bis(diethylamino)-1*H*-pyridof[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. Xylol 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*-Pentan). – IR (KBr): 3110, 3050, 3010, 2960, 2920, 2840 (CH), 1624 (C=O), 1598, 1582, 1559 (C=C), 754 (*o*-disubst. C_6H_4 -Wagging), 726, 696 cm^{-1} (C_6H_5 -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 ($CDCl_3$): δ = 1.03 (t, J = 7.0 Hz; 6H, $N(CH_2CH_3)_2$), 1.15 (t, J = 7.0 Hz; 6H, $N(CH_2CH_3)_2$), 3.17 (q, J = 7.0 Hz; 8H, 2 $N(CH_2CH_3)_2$), 4.12 (s; 2H, CH_2), 7.07–7.72 (m; 3H, Aromaten-H), 7.20 (s; 5H, C_6H_5), 9.17–9.43 (m; 1H, 9-H). – MS (280 °C): m/e = 433 (14%, M^+), 404 (23, $M^+ - C_2H_5$), 375 (9, $M^+ - 2 C_2H_5$), 362 (13), 333 (29), 161 (11), 115 (16), 109 (15), 91 (35, $C_6H_5CH_2^+$), 77 (15), 43 (100).

$C_{26}H_{31}N_3OS$ (433.6) Ber. C 72.02 H 7.21 N 9.69 Gef. C 71.93 H 7.24 N 9.58

3,4-Bis(diethylamino)-2-phenyl-1*H*-pyridof[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. Xylol 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*-Pentan). – IR (KBr): 3110, 3040, 2960, 2920, 2850 (CH), 1619 (C=O), 1598, 1581, 1542 (C=C), 758 (*o*-disubst. C_6H_4 -Wagging), 733, 700 cm^{-1} (C_6H_5 -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 ($CDCl_3$): δ = 0.99 (t, J = 7.0 Hz; 6H, $N(CH_2CH_3)_2$), 1.14 (t, J = 7.0 Hz; 6H, $N(CH_2CH_3)_2$), 2.88 (q, J = 7.0 Hz; 4H, $N(CH_2CH_3)_2$), 3.20 (q, J = 7.0 Hz; 4H, $N(CH_2CH_3)_2$), 7.23–7.63 (mc, 3H, Aromaten-H), 7.36 (s; 5H, C_6H_5), 9.10–9.33 (m; 1H, 9-H). – MS (280 °C): m/e = 419 (6%, M^+), 390 (4, $M^+ - C_2H_5$), 361 (1, $M^+ - 2 C_2H_5$), 346 (2, $M^+ - HN(C_2H_5)_2$), 320 (5), 161 (4), 77 (10), 57 (41), 43 (36), 42 (64), 41 (68), 39 (100).

$C_{25}H_{29}N_3OS$ (419.6) Ber. C 71.56 H 6.97 N 10.02 Gef. C 71.52 H 7.07 N 10.22

(*E,Z*)-4-[(Diethylamino)(diethylcarbamoyl)methylen]-1-methyl-4*H*-benzothiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-1-ium-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. Xylol auf 130 °C (Bad) wird die rote Lösung i. Vak. eingedunstet 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 (CCl_4): 3060, 2970, 2930, 2870 (CH), 1705, 1662, 1601 cm^{-1} (C=O). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 90 MHz): δ = 1.10, 1.27 (2 t, J = 7.0 Hz; 12H, $N(CH_2CH_3)_2$ von **7a**; 2 t von **7b** überlagert), 2.86, 3.00, 3.49, 3.66 (4 q, J = 7.0 Hz; $N(CH_2CH_3)_2$ von **7a**, **b**), 3.57 (s; 3H, CH_3 von **7b**), 4.00 (s; 3H, CH_3 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, $M^+ - CH_3NCO$), 236 (14, $C_{13}H_{20}N_2O_2^+$), 164 (26, I^+), 39 (100).

$C_{21}H_{28}N_4O_2S$ (400.6) Ber. C 62.97 H 7.05 N 13.99 Gef. C 61.26 H 6.94 N 13.52
Ber. 400.1927 Gef. 400.1939 (MS)

Cycloadditionen von 3 an unsymmetrische Alkine

2-Methyl-1-oxo-1H-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; 3 H, 2-CH₃), 3.90 (s; 3 H, OCH₃), 7.27–7.82 (m; 3 H, Aromaten-H), 7.81 (q, J = 1.0 Hz; 1 H, 3-H), 9.08–9.35 (m; 1 H, 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).

C₁₄H₁₁NO₃S (273.3) Ber. C 61.52 H 4.06 N 5.13 Gef. C 61.56 H 4.05 N 5.20

2-Benzyl-1-oxo-1H-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; 3 H, OCH₃), 3.97 (d, J = 0.75 Hz; 2 H, CH₂), 7.15–7.67 (m; 3 H, Aromaten-H), 7.32 (s; 5 H, C₆H₅), 7.80 (t, J = 0.75 Hz; 1 H, 3-H), 9.12–9.33 (m; 1 H, 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).

C₂₀H₁₅NO₃S (349.4) Ber. C 68.75 H 4.33 N 4.01 Gef. C 68.99 H 4.32 N 3.92

3-Diethylamino-4-methyl-1H-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 eingeeengt. 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; 6 H, N(CH₂CH₃)₂), 2.15 (s; 3 H, 4-CH₃), 3.18 (q, J = 7.0 Hz; 4 H, N(CH₂CH₃)₂), 5.98 (s; 1 H, 2-H), 7.25–7.70 (m; 3 H, Aromaten-H), 9.14–9.38 (m; 1 H, 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).

C₁₆H₁₈N₂OS (286.4) Ber. C 67.10 H 6.33 N 9.78 Gef. C 67.01 H 6.27 N 9.58

3-Diethylamino-2,4-dimethyl-1H-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; 6 H, N(CH₂CH₃)₂),

2.18 (s; 3 H, CH₃), 2.22 (s; 3 H, CH₃), 3.20 (q, *J* = 7.0 Hz; 4 H, N(CH₂CH₃)₂), 7.28–7.67 (m; 3 H, Aromaten-H), 9.23–9.41 (m; 1 H, 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).

C₁₇H₂₀N₂OS (300.4) Ber. C 67.97 H 6.71 N 9.33 Gef. C 67.83 H 6.66 N 9.32

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) **3c** 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 Eindampfdruckstands 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; 6 H, N(CH₂CH₃)₂), 2.23 (s; 3 H, 4-CH₃), 3.14 (q, *J* = 7.0 Hz; 4 H, N(CH₂CH₃)₂), 4.17 (s; 2 H, CH₂), 7.03–7.77 (m; 3 H, Aromaten-H), 7.26 (s; 5 H, C₆H₅), 9.23–9.57 (m; 1 H, 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).

C₂₃H₂₄N₂OS (376.5) Ber. C 73.37 H 6.43 N 7.44 Gef. C 73.24 H 6.41 N 7.41

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 Eindampfdruckstand 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; 6 H, N(CH₂CH₃)₂), 2.23 (s; 3 H, 4-CH₃), 2.80 (q, *J* = 7.0 Hz; 4 H, N(CH₂CH₃)₂), 7.25–7.70 (m; 3 H, Aromaten-H), 7.39 (s; 5 H, C₆H₅), 9.13–9.41 (m; 1 H, 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⁺).

C₂₂H₂₂N₂OS (362.5) Ber. C 72.89 H 6.12 N 7.73 S 8.85
Gef. C 72.61 H 6.20 N 7.77 S 8.56

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; 3 H, NCH₃), 7.50–7.74 (m; 2 H, Aromaten-H), 8.13–8.30 (m; 1 H, Aromaten-H), 8.78–8.95 (m; 1 H, Aromaten-H), 9.35–9.60 (s, breit; 1 H, Enol-OH mit D₂O austauschbar). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 33.66 (q, ¹*J* = 143.6 Hz; 1 C, NCH₃), 78.64 (s; 1 C, C-2'), 93.66 (s; 1 C, 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). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 90 MHz): $\delta = 3.90$ (q, $^5J_{HF} = 1.5$ Hz; 3 H, NCH_3), 7.15–7.47 (m; 2 H, Aromaten-H), 7.65–7.88 (m; 2 H, Aromaten-H). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$, CCl_3F als externer Standard): $\delta = -68.33$ (q, $^5J_{HF} = 1.5$ Hz; CF_3). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): $\delta = 35.03$ (qq, $^1J_{CH} = 143.99$ Hz, $^4J_{CF} = 4.05$ Hz; 1 C, NCH_3), 115.99 (q, $^1J_{CF} = 287.11$ Hz; 1 C, CF_3), 121.19 (dd, $^1J_{CH} = 163.72$ Hz, $^3J_{CH} = 8.28$ Hz; 1 C, C-6), 122.11 (dd, $^1J_{CH} = 162.49$ Hz, $^3J_{CH} = 7.94$ Hz; 1 C, C-5), 124.86 (dd, $^1J_{CH} = 161.61$ Hz, $^3J_{CH} = 7.83$ Hz; 1 C, C-7), 126.38 (dd, $^1J_{CH} = 160.69$ Hz, $^3J_{CH} = 8.08$ Hz; 1 C, C-4), 133.30 (dd, $^3J_{CH} = 10.19$ Hz, $^3J_{CH} = 6.48$ Hz; 1 C, C-7a), 147.72 (dd, $^3J_{CH} = 9.52$ Hz, $^3J_{CH} = 6.76$ Hz; 1 C, C-3a), 156.52 (qq, $^2J_{CF} = 38.61$ Hz, $^3J_{CH} = 3.23$ 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. Buñle 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).

[158/84]