Zum Cycloadditionsverhalten von 5-Azido-4-trifluormethyl-1,3-azolen

Cycloaddition Reactions with 5-Azido-4-trifluoromethyl-1,3-azoles

Klaus Burger*, Eva Höß, Norbert Sewald und Klaus Geith

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching, BRD

Jürgen Riede und Peter Bissinger

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching, BRD

Herrn Prof. Dr. Ivar Ugi zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **45b**, 1695–1708 (1990); eingegangen am 23. Juli 1990

5-Azido-4-trifluormethyl-1,3-azoles, 1,2,3-Triazoles, 1,2,3-Triazolines-(2),
5,6-Dihydro-2H-thiopyranes, Imidazo[5,1-b]thiazoles

[3+2] Cycloaddition reactions of 5-azido-4-trifluoromethyl-1,3-azoles with various CC multiple bond systems are described. On reaction of 5-azido-4-trifluoromethylthiazoles **2** with 2,3-dimethylbuta-1,3-diene no [3+2] cycloaddition products could be isolated, 5,6-dihydro-2H-pyran **19** was formed exclusively. Photolysis of 1,2,3-triazoles **23**, **24**, obtained from **2** and electron deficient alkynes, yields imidazo[5,1-b]thiazoles **28**. This photoreaction can be interpreted mechanistically as a "Thio-Cornforth-Reaction".

Einleitung

Die aus 5-Fluor-4-trifluormethylthiazolen **1** [1] zugänglichen 5-Azido-4-trifluormethylthiazole **2** [2] liefern bei der Umsetzung mit N-(1-Cyclopentenyl)pyrrolidin in sehr guten Ausbeuten 5-Amino-4-trifluormethylthiazole **3** [3].

Wir nahmen diesen unerwarteten experimentellen Befund zum Anlaß, das Cycloadditionsverhalten der trifluormethylsubstituierten heteroaromatischen Azide **2** näher zu untersuchen, um einen besseren Einblick in den mechanistischen Verlauf der Reaktion **2** $\rightarrow$ **3** zu gewinnen.

Ergebnisse und Diskussion

Das [3+2]-Cycloadditionsverhalten von Aziden ist eingehend untersucht [4, 5]. Für aromatische Azide erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit des

Cycloadditionsprozesses sowohl mit sehr elektronenreichen [6, 7] als auch mit sehr elektronenarmen [5, 8] CC-Mehrfachbindungssystemen Maxima [9, 10]. Besonders reaktiv erwiesen sich auch winkelgespannte CC-Doppelbindungen [5, 11]. Die Regioselektivität der [3+2]-Cycloaddition von Aziden ist gegenüber Alkenen stärker ausgeprägt als gegenüber Alkinen [12, 13].

Bereits 1967 beobachteten G. Bianchetti *et al.* bei der Reaktion von Aziden mit speziellen Enaminen eine formale Reduktion der Azid- zur Aminofunktion. Die postulierte Reaktionssequenz startet mit einem [3+2]-Cycloadditionsschritt [14]. Bei dem von uns eingesetzten N-(1-Cyclopentenyl)pyrrolidin fehlt allerdings das für die 1,2,3-Triazolbildung essentielle Wasserstoffatom am Enamin-Stickstoff.

[3+2]-Cycloadditionsreaktion von Enaminen an **2**

Um den auch für die Reaktion der trifluormethylsubstituierten heteroaromatischen Azide **2** mit Enaminen wahrscheinlichen Primärschritt, nämlich eine [3+2]-Cycloaddition, abzusichern, setzten wir **2** mit einem Enamin um, dessen [3+2]-Cycloaddukt in der Lage ist, spontan unter Amin-Eliminierung zu aromatisieren. Dadurch wollten wir Folgereaktionen vermeiden, die durch eine heterolytische Ringöffnung eingeleitet werden. Den auf diesem Wege gebildeten 1,x-Dipolen bietet

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Klaus Burger.

sich eine Vielfalt von intramolekularen Stabilisierungsmöglichkeiten, die auch in Konkurrenz zueinander ablaufen können [15, 16] und vielfach zu komplexen Produktgemischen führen.

Erhitzt man **2a** (R = 2-Thienyl) mit Phenyl-2-(morpholino)-1-propenylketon in Chloroform auf 40 °C, so ist bereits nach vier Stunden kein Edukt mehr nachweisbar (¹⁹F-NMR-Analyse). Die in Verbindung **5** vorliegende vinyloge Amid-Partialstruktur kann anhand einer IR-Absorption bei $\nu = 1645\text{ cm}^{-1}$ bewiesen werden. Damit entspricht die Regiochemie des primär erfolgenden [3+2]-Cycloadditionsschrittes (**2** → **4**) den Erwartungen [17].

Die aus **2b** (R = 4-Methylphenyl) bzw. **2c** (R = 2-Furyl) und N-(2-Methyl-1-propenyl)morpholin bei -78 °C gebildeten Cycloaddukte **6a, b** verlieren spontan Stickstoff. Den auf diesem Wege gebildeten 1,3-Dipolen **7** bieten sich eine Reihe von internen Stabilisierungsmöglichkeiten. Eine 1,2-[H]-Verschiebung führt zu den Amidinen **8a, b**, die bereits nach wenigen Minuten aus der Reaktionslösung auszukristallisieren beginnen. Dagegen bleiben die durch 1,3-dipolaren Ringschluß [16] entstehenden 2-(Morpholino)aziridine **9** in der Mutterlauge gelöst. Die Verbindungen **9** erwiesen sich als äußerst hydrolyseempfindlich. Bereits Spuren von Wasser verursachen eine hydroly-

tische Ringöffnung zu den Aminoaldehyden **10**, Reinigungsversuche von **9** mittels Säulenchromatographie führten, selbst an ausgeheiztem Kieselgel, bislang immer zur Bildung der Hydrolyseprodukte **10**.

Bei der Umsetzung von **2b** mit N-(1-Cyclopentenyl)morpholin in Ether bei -78°C fällt bereits nach kurzer Zeit ein farbloses kristallines Produkt an, dem aufgrund der ^{13}C -NMR-Daten die Struktur des [3+2]-Cycloaddukts **11** zugeordnet wird. Verbindung **11** zeigt wiederum eine ausgeprägte Tendenz zur Stickstoffabspaltung. So konnte im

massenspektrometrischen Zerfallsmuster das Moleküllion-Radikal nicht gefunden werden. Das Fragment größter Masse ist $[\text{M}-\text{N}_2]^+$. Dementsprechend zeigen die elementaranalytisch ermittelten C,H,N-Werte größere Abweichungen. Die Werte sind sehr stark von der für die Probenvorbereitung aufgewendeten Zeit abhängig.

5-Azido-4-trifluormethyloxazole **12** sind thermisch wesentlich instabiler als ihre Thioanaloge **2** [18]. Sie lagern bereits beim Stehen bei Raumtemperatur unter Stickstoffabspaltung innerhalb weniger Stunden quantitativ in die 4-Cyano-4-trifluormethyl-1-oxa-3-azabuta-1,3-diene um [2, 18]. Daher ist das Reaktionsverhalten der Verbindungen **12** bisher kaum untersucht worden [19]. Mit N-(1-Cyclopentenyl)pyrrolidin erfolgt in etherischer Lösung bei -78°C glatte Adduktbildung. Bereits nach wenigen Minuten fällt ein farbloser kristalliner Feststoff an, der sich jedoch als äußerst licht- und feuchtigkeitsempfindlich erwies. Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten der voranstehend beschriebenen Verbindung **11** mit denen der erhaltenen Addukte erlaubt die Strukturzuordnung im Sinne von Formel **13**. Charakteristisch für die Verbindung **13** ist wiederum die bereits beim Lagern bei Raumtemperatur auftretende Stickstoffabspaltung. Sie verläuft besonders leicht elektronenstoß-induziert [8].

Cycloaddition von ringgespannten CC-Doppelbindungssystemen an **2**

Die Cycloaddition von Aziden an die CC-Doppelbindung des Norbornens erfolgt von der weniger gehinderten Seite und führt zur Bildung der *exo*-verknüpften [3+2]-Cycloaddukte [20, 21], deren Photolyse in einheitlicher Reaktion die *exo*-Aziridine liefert [22, 23]. Bei Thermolysen werden dagegen Produktgemische erhalten. Die zahlrei-

chen Stabilisierungsmöglichkeiten, die sich den durch Heterolyse der NN-Einfachbindung erzeugten 1,x-Dipolen bieten, sind für die beobachtete Produktvielfalt verantwortlich [23, 24].

Azide, die elektronenabziehende Substituenten tragen, z. B. 4-Azido-2,3,5,6-tetrafluorpyridin [25] oder Tosylazid [20] reagieren mit Norbornen bereits bei Raumtemperatur unter Stickstoff-Abspaltung. Dabei werden neben geringen Mengen der entsprechenden Imine ausschließlich die *exo*-verknüpften Aziridine isoliert. Benzolsulfonylazid zeigt prinzipiell gleiches Reaktionsverhalten, allerdings entsteht bei der Reaktion mit Norbornen aus dem primär gebildeten *exo*-Arylsulfonyl-1,2,3-triazolin ein aus *exo*- und *endo*-verknüpftem Aziridin bestehendes Gemisch, das zusätzlich das jeweilige Imin enthält [26–29].

Die Azide **2** addieren sich an die CC-Doppelbindung des Norbornens bereits bei Raumtemperatur im Verlaufe einiger Tage unter Freisetzung eines Äquivalents Stickstoff. Die ^{19}F -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt, daß ein aus *exo*- und *endo*-Aziridin bestehendes Produktgemisch **14/15** gebildet wird.

Das ^1H -NMR-Spektrum der *exo*-Verbindung **14** zeigt Signalgruppen bei 0,88 ppm (1H), 1,25 ppm (2H), 1,50 ppm (2H), 1,60 ppm (1H), 2,52 ppm (2H) und 2,60 ppm (2H), die der Norbornan-Substruktur zugeordnet werden. Für die

endo-Verbindung **15** findet man die entsprechenden Resonanzlinien bei 1,37 ppm (2H), 1,48 ppm (1H), 1,55 ppm (2H), 1,85 ppm (1H), 2,50 ppm (2H) und 3,02 ppm (2H).

Die dem Aziridinsystem abgewandte Seite des Norbornangerüsts sollte, was die chemische Verschiebung betrifft, kaum eine Veränderung im Vergleich zu Norbornan selbst zeigen. Die axialen Protonen treten dort bei 1,18 ppm in Resonanz, die äquatorialen bei 1,46 ppm [30]. Erstere entsprechen demnach den Protonen 5, letztere den Protonen 6.

Aufgrund der Symmetrie der Verbindungen sind die Protonen 3/3', 4/4', 5/5' sowie 6/6' magnetisch äquivalent. Die Signale bei 2,36 ppm (3H), 7,17 ppm (2H) und 7,65 ppm (2H) stammen von der 4-Methylphenylgruppe. Sie sind bei der folgenden Diskussion nicht berücksichtigt.

Von der *exo*-Verbindung **14** wurde ein COSY-45-Spektrum mit $256 \times 2\text{K}$ FIDs aufgenommen. Zu jedem FID wurden 32 scans akkumuliert; das Delay zwischen zwei Pulsfolgen betrug 2,5 s. Die Daten wurden nach zerofilling auf $1\text{K} \times 2\text{K}$ in beiden Dimensionen mit einer Sinusfunktion apodisiert.

Wie aus dem eindimensionalen Spektrum zu sehen ist, weisen die Signale bei 0,88 und 1,60 ppm (jeweils 1H) eine geminale Kopplung von etwa 10 Hz auf. Diese Beziehung wird durch das

COSY-Spektrum in Form eines sehr intensiven Kreuzsignals bestätigt. Bei diesen beiden H-Atomen muß es sich demnach um die geminalen Brücken-Wasserstoffatome handeln. Eines dieser beiden Protonen ($\delta = 0,88$ ppm) zeigt ferner schwache Korrelationen zu den Signalen bei 2,52 und 2,60 ppm, die aufgrund der Abwesenheit geminaler Kopplungen den Protonengruppen 3 und 4 zugeschrieben werden. Das andere Brückenproton ($\delta = 1,60$ ppm) korreliert nur mit dem Signal bei 2,60 ppm. Da der Dihedralwinkel zwischen den Protonen 1 und 3 sowie zwischen 2 und 3 annähernd gleich sein sollte, kann das Signal bei 2,60 ppm den Protonen 3 zugeordnet werden. Bei 2,52 ppm treten demnach die Protonen 4 in Resonanz. Das Signal bei 0,88 ppm kann aufgrund einer W-Kopplung zu den Protonen 4 dem Proton 2, das bei 1,60 ppm dem Proton 1 zugeschrieben werden,

Zwischen den Multipletts bei 1,25 ppm und 1,50 ppm findet sich im COSY-Spektrum ein intensives Kreuzsignal zueinander. Diese Signale werden anhand des Korrelationsmusters und der Verschiebungswerte den Protonen 5 und 6 zugeordnet. Während das Multiplett der Protonen 6 ($\delta = 1,50$ ppm) eine relativ starke Korrelation zum Proton 3 zeigt, ist die Korrelation des Multipletts der Protonen 5 zu diesem Proton aufgrund des unterschiedlichen Dihedralwinkels wesentlich weniger stark ausgeprägt.

Zur Bestätigung der getroffenen Signal-Zuordnung und zum Beweis der *exo*-Konfiguration wurden NOESY-Spektren von **14** mit unterschiedlichen Mischzeiten aufgenommen. Die longitudinalen Relaxationszeiten T_1 wurden in einem Inversion-Recovery-Experiment ermittelt. Bei der

Diskussion wird ein NOESY-Spektrum mit $256 \times 2K$ FIDs und einer Mischzeit von 1,3 s zugrunde gelegt. Zu jedem FID wurden 32 scans akkumuliert; das Delay zwischen zwei Pulsfolgen betrug 2,5 s. Die Daten wurden nach zerofilling auf $1K \times 2K$ in beiden Dimensionen mit einer Sinusfunktion apodisiert.

Wie zu erwarten war, ist im NOESY-Spektrum die dipolare Wechselwirkung zwischen den geminalen Protonen 1 und 2 sowie zwischen 5 und 6 in Form von sehr intensiven Kreuzsignalen zu beobachten. Ebenso finden sich NOE-Kreuzsignale der Brückenkopfprotonen 3 zu den Brückenprotonen 1 und 2 sowie zu den Protonen 5 und 6. Eine Beziehung zwischen den Protonen 3 und 4 kann wegen der geringen Verschiebungsdifferenz auflösungsbedingt nicht nachgewiesen werden. Zwischen dem Brückenproton 2 und den Protonen 5 besteht erwartungsgemäß keine Korrelation.

Entscheidend für den Strukturbeweis ist jedoch ein sehr intensives NOE-Kreuzsignal zwischen den Protonen 5 und 4. Dieses Kreuzsignal beweist das Vorliegen der *exo*-Konfiguration in der Verbindung **14**, da im Falle einer *endo*-Konfiguration die Protonen 4 NOE-Kreuzsignale dieser Intensität weder zu den Protonen 5 noch zu 6 zeigen sollten.

Reaktion von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien mit **2**

2b reagiert mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien bei Raumtemperatur erst im Verlaufe mehrerer Wochen unter Bildung eines Addukts. Die spektralen Daten sprechen dafür, daß weder ein 1,2,3-Triazolin im Sinne von Formel **16** noch das im Hinblick auf eine Aza-Claisen-Umlagerung interessante Aziridin **17** entstanden ist.

Der bei Raumtemperatur äußerst langsame Verlauf der [3+2]-Cycloaddition von **2** an das 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien eröffnet die Chance für Konkurrenzreaktionen. Die Azide **2** verlieren nämlich bei längerem Stehen in Lösung bereits bei Raumtemperatur Stickstoff unter Bildung von Nitrenen [31]. Diesen bietet sich eine interne Stabilisierungsmöglichkeit zu Hetero-1,3-dienen des Typs **18** [2, 18]. Die C=S-Doppelbindung von **18** übernimmt nun für das 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien die Rolle des Dienophils. Das im Rahmen einer [4+2]-Cycloaddition entstehende 5,6-Dihydro-2H-thiopyran **19** kann in 51-proz. Ausbeute analysenrein isoliert werden.

Cycloaddition von Acrylsäuremethylester an **2**

Die ^{19}F -NMR-Analyse zeigt für die Reaktion von **2** mit Acrylsäuremethylester bei Raumtemperatur bereits nach 30 Stunden vollständigen Umsatz an. Damit besitzen die Azide **2** deutlich größere 1,3-dipolare Reaktivität als Phenyl- und auch 4-Nitrophenylazid [32]. Wiederum gelingt es nicht, die 1,2,3-Triazoline **20** zu fassen. Sie gehen bereits bei Raumtemperatur unter Stickstoffabspaltung in die Aziridine **21** über.

R = 4-Methylphenyl

R = 4-Methylphenyl

Cycloaddition von elektronenarmen Alkinen an **2**

Acetylendicarbonsäuredimethylester wird von **2** bereits bei Raumtemperatur unter Bildung eines [3+2]-Cycloaddukts **22** aufgenommen. Propiolsäuremethylester liefert die beiden regioisomeren Produkte **23/24**, wobei, wie aufgrund früherer Untersuchungen erwartet [33], das 1,4-Substitutionsprodukt **23** als Hauptprodukt anfällt.

Die Verbindungen **22–24** erwiesen sich als thermisch äußerst stabil. Selbst 24-stündiges Erhitzen auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ führt zu keinerlei Zersetzungsprodukten. Dagegen gelingt eine photolytische Stickstoff-Eliminierung glatt [34]. Eine sichere Strukturzuordnung war für die in guten Ausbeuten anfallenden Photolyseprodukte anhand der spektroskopischen Daten wegen der relativ großen Anzahl von Heteroatomen im Skelett des Bicyclus nicht möglich. Deshalb wurde eine Röntgen-Strukturanalyse von dem aus **22** durch Photolyse hervorgegangenen Produkt **28a** angefertigt.

Die Verbindung **28a** wurde in Form von Einkristallen erhalten, so daß sich die Struktur bestimmen ließ. Substanz **28a** kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Kristall finden sich isolierte Einzelmoleküle mit der erwarteten Geometrie, die keine kristallographische Symmetrie aufweisen. Das anellierte Ringsystem ist wie erwartet planar und die aufgeweiteten Bindungslängen wie auch der spitze Innenwinkel lassen die Position des Schwefelatoms leicht erkennen. Die bekannte Neigung der CF_3 -Gruppe zur Fehlordnung zeigt sich in vergrößerten Schwingungsellipsoiden.

Kristalldaten (siehe auch Tab. I und II): $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, $M_r = 398,36$, monoklin, Raum-

gruppe C2/c, $a = 27,423(3)$, $b = 9,248(1)$, $c = 15,136(2)$ Å, $\beta = 115,55(1)^\circ$, $V = 3463,23$ Å³, $D_{\text{ber}} = 1,528$ g·cm⁻³, $Z = 8$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 2,33$ cm⁻¹, $T = 23^\circ\text{C}$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0,71069$ Å, Graphitmonochromator. Von einem in einer Glaskapillare unter Argon montierten Einkristall wurden 3286 Reflexe vermessen. Nach Lp-Korrektur und Mittelung der Daten verblieben 3017 unabhängige Reflexe, von denen 2127 mit $F_o \geq 4,0\sigma$ als beobachtet eingestuft wurden.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (SHELX-86) und mit Fourier-Synthesen vervollständigt. Nach anisotroper Verfeinerung der Nicht-H-Atome konnten alle 13 H-Atome in Differenz-Synthesen lokalisiert werden. Die gering-

Tab. I. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Molekülstruktur von Verbindung **28a**.

S–C3	1,730(3)	C3–S–C4	89,4(1)
S–C4	1,755(3)	C1–N1–C3	106,6(2)
N1–C1	1,390(3)	C1–N1–C5	139,7(2)
N1–C3	1,384(3)	C3–N1–C5	113,4(2)
N1–C5	1,402(3)	C1–N2–C2	106,8(2)
N2–C1	1,316(3)	N1–C1–N2	110,2(2)
N2–C2	1,376(3)	N2–C2–C3	110,2(2)
C2–C3	1,358(4)	S–C3–N1	111,8(2)
C4–C5	1,352(3)	S–C3–C2	142,0(2)
		S–C4–C5	113,5(2)
		N1–C3–C2	106,2(2)
		N1–C5–C4	111,6(2)

Tab. II. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungs-Parameter für **28a**. ($U_{\text{eq}} = (U_1 \cdot U_2 \cdot U_3) \cdot 1/3$, U_1 , U_2 , U_3 sind die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix. Standardabweichungen in Klammern.)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
S	0,05263(3)	0,07979(8)	0,87727(5)	0,041
F11	0,05995(9)	–0,3896(2)	0,9664(2)	0,075
F21	0,0095(1)	–0,2400(2)	0,8623(2)	0,082
F31	–0,00923(9)	–0,3138(2)	0,9753(2)	0,077
O1	0,14544(9)	0,4161(2)	0,9267(2)	0,055
O2	0,20874(8)	0,2280(2)	1,1659(2)	0,052
O3	0,14866(8)	0,4098(2)	1,1238(1)	0,042
O4	0,06511(8)	0,3517(2)	0,8061(1)	0,048
N1	0,10336(9)	0,0576(2)	1,0657(2)	0,032
N2	0,08937(9)	–0,1567(2)	1,1165(2)	0,038
C1	0,1132(1)	–0,0308(3)	1,1459(2)	0,034
C2	0,0624(1)	–0,1506(3)	1,0160(2)	0,037
C3	0,0697(1)	–0,0193(3)	0,9835(2)	0,034
C4	0,0960(1)	0,2184(3)	0,9465(2)	0,035
C5	0,1198(1)	0,1912(3)	1,0438(2)	0,032
C11	0,1418(1)	0,0134(3)	1,2487(2)	0,033
C12	0,1323(1)	0,1473(3)	1,2798(2)	0,039
C13	0,1564(1)	0,1827(4)	1,3792(2)	0,044
C14	0,1897(1)	0,0855(4)	1,4478(2)	0,042
C15	0,1991(1)	–0,0466(4)	1,4164(2)	0,047
C16	0,1755(1)	–0,0839(4)	1,3176(2)	0,042
C141	0,2148(2)	0,1235(7)	1,5560(3)	0,061
C21	0,0312(1)	–0,2726(4)	0,9571(2)	0,047
C41	0,1064(1)	0,3415(3)	0,8950(2)	0,039
C42	0,0685(3)	0,4611(5)	0,7408(3)	0,060
C51	0,1648(1)	0,2769(3)	1,1190(2)	0,035
C52	0,1907(2)	0,5116(5)	1,1828(4)	0,061

füge Fehlordnung der CF₃-Gruppe wurde nicht aufgelöst. Die Verfeinerung konvergierte für $R(R_w) = 0,040$ (0,034), $w = 1/\sigma$ (F_o) (296 verfeinerte Parameter, alle H-Atome frei verfeinert). Restelektronendichte $+0,31/-0,29$ e/Å³.

Für die Bildung der Verbindungen **28** halten wir folgenden mechanistischen Verlauf für plausibel. Die durch Photoeliminierung von Stickstoff [8] aus **22** bzw. **23** gebildete Iminocarben-Zwischenstufe **25** stabilisiert sich durch Ringschluß, und zwar nicht wie ursprünglich vermutet, durch einen elektrocyclischen Ringschluß unter Einbeziehung der CC-Doppelbindung des Thiazolringes [18], sondern durch Addition des Carben-Kohlenstoffatoms an eines der freien Elektronenpaare des Schwefelatoms des Thiazolringes. Das auf diesem Wege entstehende mesomeriestabilisierte Schwefel-Ylid **26** unterliegt unter den Reaktionsbedingungen einer Öffnung des Thiazolringsystems unter Bildung eines Nitril-Ylids **27** [35]. Treibende

Kraft für diesen Schritt ist der Gewinn an Aromatisierungsenergie für den zweiten Thiazolring ($26 \rightarrow 27$). Das trifluormethylsubstituierte Nitril-Ylid **27** unterliegt schließlich einer 1,5-Elektrocyclisierung [36] unter Einbeziehung der C=N-Doppelbindung des Thiazolringes zum Bicyclus **28**. Dabei verliert zwar der Thiazolring seinen aromatischen Charakter, dies wird jedoch durch die Neubildung eines Imidazolringes kompensiert. Bei der Reaktion $26 \rightarrow 28$ handelt es sich somit um eine Variante der Cornforth-Reaktion [37].

*Zum Mechanismus der 5-Amino-4-trifluormethylthiazol-Bildung aus **2** und N-(1-Cyclopentenyl)-pyrrolidin*

Der charakteristische Primärschritt für Reaktionen von 1,2,3-Triazolininen, die unter Ringöffnung ablaufen, ist die Heterolyse der NN-Einfachbindung (Weg A) [5]. Ein alternativer Ringöffnungs-

modus kann im Falle der 5-Amino-1,2,3-triazoline als Konkurrenzreaktion beobachtet werden (Weg B) [14]. Die auf diesem Wege entstehende offenkettige Zwischenstufe besitzt sowohl eine Iminium- als auch eine Triazenanion-Substruktur. Dieser Ringöffnungstyp sollte mit steigender Donatorkapazität des Aminostickstoffs in Position 5, z. B. im Falle der Pyrrolidino-Enamine, in den Vordergrund treten.

Besitzt das 1,2,3-Triazolinsystem zusätzlich an C-4 ein Wasserstoffatom, so steht nach der Ringöffnung die Möglichkeit zur Umlagerung zur Vinyltriazensubstruktur **29** offen [38]. Offenkettige Triazene sollten ebenso wie ihre cyclischen Analoga bevorzugt unter Heterolyse der NN-Einfachbindung weiterreagieren (vgl. Weg A). Das auf diesem Wege freigesetzte Anion **30** wird durch Wasser zum 5-Amino-4-trifluormethylthiazol **3** protoniert, das schließlich in sehr guten Ausbeuten isoliert werden kann.

Die von uns beschriebene Reaktion $2 \rightarrow 3$ [3] verläuft damit im Prinzip nach dem von Bianchetti postulierten Mechanismus (Formelschema 2) [14], obwohl das im Rahmen der Heterolyse der NN-Bindung freigesetzte Bruchstück **31**, aufgrund des fehlenden Wasserstoffatoms am Enamin-Stickstoff, sich nicht unter Bildung eines 1,2,3-Triazols stabilisieren kann.

Experimenteller Teil

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Fa. Merck (Korngröße 63–200 μm), zur präparativen Schichtchromatographie wurden PSC-Platten der Fa. Merck (Kieselgel 60 F₂₅₄) verwendet.

Die Schmelzpunkte (nicht korrigiert) wurden mit einem Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit den Perkin-Elmer-Geräten 157 G bzw. 257, die ^1H -NMR-Spektren mit den Geräten JEOL JMN-PMX 60 (60 MHz), Bruker WP 200 (200 MHz) und Bruker AM 360 (360 MHz) aufgenommen (Tetramethylsilan als interner Standard). Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Geräten JEOL FX 90Q (22,5 MHz) und Bruker AM 360 (90,6 MHz) (Tetramethylsilan als interner Standard), die ^{19}F -NMR-Spektren mit den Geräten JEOL C 60HL (56,5 MHz) und JEOL FX 90Q (84,3 MHz) (Trifluoressigsäure als externer Standard) aufgenommen. Tieffeldverschobene Signale erhalten ein positives Vorzeichen. Die Massenspektren wurden

mit einem Varian-Gerät MAT CH 5 (Ionisationsenergie 70 eV) aufgenommen.

4-Benzoyl-5-methyl-1-[2-(2-thienyl)-4-trifluormethyl-5-thiazolyl]-triazol (**5**)

10 mmol (2,76 g) 5-Azido-2-(2-thienyl)-4-trifluormethylthiazol **2a** [2] und 10 mmol (2,31 g) Phenyl-2-(morpholino)-1-propenylketon werden in 25 ml absolutem Chloroform gelöst und 4 h bei 40 °C gerührt. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Chloroform/Hexan (1:1) um.

Ausbeute: 44% (1,90 g). – Schmp.: 126 °C. – IR (KBr): $\nu = 1645$; 1600; 1580; 1545 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2,65$ (s, 3H, CH_3); 7,14 (dd, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 5,1$ Hz, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 3,9$ Hz, 1H, Thienyl-H); 7,50–7,64 (m, 5H, Thienyl- und Aromaten-H); 8,36 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 10,0$ (CH_3); 119,3 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 273$ Hz, CF_3); 128,4, 128,5, 129,3, 130,6, 131,1, 133,3, 134,8, 136,9, 143,0, 143,5 (Aromaten-, Thienyl- und Triazol-C); 129,2 (breit, C-5 Thiazol); 140,9 (q, $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 37$ Hz, C-4 Thiazol); 163,4 (C-2 Thiazol); 186,7 ppm (C=O, Keton). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = 15,5$ ppm (s). – MS: $m/e = 420$ [M] $^+$; 392 [$\text{M} - \text{N}_2$] $^+$; 234 [$\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_3\text{NS}_2$] $^+$; 127 [$\text{C}_5\text{H}_3\text{S}_2$] $^+$; 109 [$\text{C}_5\text{H}_3\text{NS}$] $^+$; 105 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$] $^+$; 77 [C_6H_5] $^+$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_4\text{OS}_2$ (420,43)

Ber. C 51,42 H 2,64 N 13,33,

Gef. C 51,31 H 2,68 N 13,27.

Umsetzung der 5-Azido-4-trifluormethylthiazole **2** mit 2-Methyl-1-(morpholino)-propen (**8**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 10 mmol **2**, in 25 ml absolutem Ether gelöst, werden bei –78 °C 10 mmol (1,41 g) 2-Methyl-1-(morpholino)-propen getropft. Nach 15 min filtriert man das ausgefallene Produkt ab, wäscht mit Ether/Hexan (1:1) nach und trocknet es im Hochvakuum.

5-(2-Methyl-1-morpholino-1-propylidenamino)-2-(4-methylphenyl)-4-trifluormethylthiazol (**8a**)

Ausbeute: 15% (0,6 g). – Schmp.: 178 °C. – IR (KBr): $\nu = 1530$; 1425 cm^{-1} . – ^1H -NMR (D_6 -Aceton): $\delta = 1,28$ (d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,3$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2,36 (s, 3H, H_3C -Aromat); 3,31 (sept., $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,3$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,63 (m, 4H, N- CH_2); 3,69 (m, 4H, O- CH_2); 7,26 (m, 2H, Aromaten-H); 7,72 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (D_6 -Aceton): $\delta = 19,5$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 21,0 (H_3C -Aromat); 30,8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 47,1 (N- CH_2); 66,8 (O- CH_2); 122,8 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 270$ Hz,

CF₃); 127,4 (q, $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 34$ Hz, C-4 Thiazol); 126,0, 130,1, 131,4, 140,5 (Aromaten-C); 153,3 (C-5 Thiazol); 157,6 (C-2 Thiazol); 166,6 ppm (C=N, Amidin). – ^{19}F -NMR (D₆-Aceton): $\delta = 19,5$ ppm (s). – MS: $m/e = 397$ [M]⁺; 382 [M–CH₃]⁺; 328 [M–CF₃]⁺; 242 [M–C₈H₁₅N₂O]⁺; 86 [C₄H₈NO]⁺.

*C*₁₉*H*₂₂*F*₃*N*₃*OS* (397,44)

Ber. C 57,42 H 5,58 N 10,57,

Gef. C 56,84 H 6,44 N 11,74.

2-(2-Furyl)-5-[2-methyl-1-(morpholino)-1-propyldenamino]-4-trifluormethylthiazol (8b)

Ausbeute: 10% (0,4 g). – Schmp.: 114 °C. – IR (KBr): $\nu = 1575$ cm^{–1}. – ^1H -NMR (CDCl₃): $\delta = 1,24$ (d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,3$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂); 3,26 (sept., $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7,3$ Hz, 1H, CH(CH₃)₂); 3,61 (m, 4H, N–CH₂); 3,73 (m, 4H, O–CH₂); 6,50 (dd, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 3,5$ Hz, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 1,5$ Hz, 1H, Furyl-H); 6,90 (d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 3,5$ Hz, 1H, Furyl-H); 7,46 ppm (d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 1,5$ Hz, 1H, Furyl-H). – ^{13}C -NMR (CDCl₃): $\delta = 19,6$ (CH(CH₃)₂); 30,2 (CH(CH₃)₂); 46,6 (N–CH₂); 66,7 (O–CH₂); 108,2, 112,1, 143,2, 148,4 (Furyl-C); 121,7 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 271$ Hz, CF₃); 127,5 (q, $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 35$ Hz, C-4 Thiazol); 148,2 (C-2 Thiazol); 151,9 (q, $^3J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 1$ Hz, C-5 Thiazol); 166,0 ppm (C=N, Amidin). – ^{19}F -NMR (CDCl₃): $\delta = 18,1$ ppm (s). – MS: $m/e = 373$ [M]⁺; 287 [M–C₄H₈NO]⁺; 262 [M–C₅H₃OS]⁺; 218 [M–C₈H₁₅N₂O]⁺.

*C*₁₆*H*₁₈*F*₃*N*₃*O*₂*S* (373,39)

Ber. C 51,47 H 4,86 N 11,25,

Gef. C 51,35 H 5,02 N 10,97.

2-Methyl-2-(4-trifluormethyl-5-thiazolylamino)-propanale (10)

Allgemeine Vorschrift: Zu 10 mmol **2**, in 25 ml absolutem Ether gelöst, werden bei –78 °C 10 mmol (1,4 g) 2-Methyl-1-(morpholino)-propan getropft. Nach 15 min erwärmt man die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur und rührt noch weitere 2 h. Anschließend werden unter intensivem Rühren einige Tropfen Wasser zugesetzt. Man filtriert vom Ungelösten, destilliert das Lösungsmittel ab und reinigt das zurückbleibende Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform).

2-Methyl-2-[2-(4-methylphenyl)-4-trifluormethyl-5-thiazolylamino]-propanal (10a)

Ausbeute: 65% (2,1 g). – Schmp.: 56 °C. – IR (KBr): $\nu = 3380$; 1730; 1535 cm^{–1}. – ^1H -NMR

(CDCl₃): $\delta = 1,48$ (s, 6H, C(CH₃)₂); 2,36 (s, 3H, H₃C-Aromat); 5,26 (s, breit, 1H, NH); 7,18 (m, 2H, Aromaten-H); 7,66 (m, 2H, Aromaten-H); 9,51 ppm (s, 1H, CHO). – ^{13}C -NMR (CDCl₃): $\delta = 21,3$ (CH₃); 21,6 (C(CH₃)₂); 63,0 (N–C); 122,4 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 270$ Hz, CF₃); 124,4 (q, $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 35$ Hz, C-4 Thiazol); 125,7, 129,5, 130,1, 140,0 (Aromaten-C); 147,0 (C-5 Thiazol); 154,8 (C-2 Thiazol); 200,1 ppm (CHO). – ^{19}F -NMR (CDCl₃): $\delta = 18,6$ ppm (s). – MS: $m/e = 328$ [M]⁺; 299 [M–CHO]⁺; 279 [299–HF]⁺; 259 [M–CF₃]⁺; 242 [M–C₄H₈NO]⁺; 135 [C₈H₇S]⁺; 117 [C₈H₇N]⁺; 91 [C₇H₇]⁺.

*C*₁₅*H*₁₅*F*₃*N*₂*OS* (328,33)

Ber. C 54,87 H 4,61 N 8,53,

Gef. C 54,39 H 4,52 N 8,40.

2-[2-(2-Furyl)-4-trifluormethyl-5-thiazolylamino]-2-methylpropanal (10b)

Ausbeute: 68% (2,1 g). – Schmp.: 94 °C. – IR (KBr): $\nu = 3400$; 1745; 1550 cm^{–1}. – ^1H -NMR (CDCl₃): $\delta = 1,49$ (s, 6H, C(CH₃)₂); 5,37 (s, breit, 1H, NH); 6,50 (dd, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 3,4$ Hz, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 1,7$ Hz, 1H, Furyl-H); 6,89 (d, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 3,4$ Hz, 1H, Furyl-H); 7,46 (s, breit, 1H, Furyl-H); 9,50 ppm (s, 1H, CHO). – ^{13}C -NMR (CDCl₃): $\delta = 21,5$ (C(CH₃)₂); 63,1 (N–C); 108,4, 112,3, 143,3, 147,9 (Furyl-C); 122,3 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 270$ Hz, CF₃); 124,4 (q, $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}) = 33$ Hz, C-4 Thiazol); 145,0 (breit, C-5 Thiazol); 147,1 (C-2 Thiazol); 199,8 ppm (CHO). – ^{19}F -NMR (CDCl₃): $\delta = 18,8$ ppm (s). – MS: $m/e = 304$ [M]⁺; 275 [M–CHO]⁺; 255 [275–HF]⁺; 235 [M–CF₃]⁺; 218 [M–C₄H₈NO]⁺.

*C*₁₂*H*₁₁*F*₃*N*₂*O*₂*S* (304,27)

Ber. C 47,37 H 3,64 N 9,21,

Gef. C 47,21 H 3,70 N 9,33.

4-[2-(4-Methylphenyl)-4-trifluormethyl-5-thiazolyl]-5-morpholino-2,3,4-triazabicyclo[3.3.0]oct-2-en (11)

Zu 10 mmol (2,8 g) **2b**, in 25 ml absolutem Ether gelöst, werden bei –78 °C 10 mmol (1,5 g) N-(1-Cyclopentenyl)-morpholin getropft. Nach kurzer Zeit kristallisiert ein farbloses Produkt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird der Reaktionsansatz noch 5 h bei –78 °C und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend trennt man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit wenig Hexan.

Ausbeute: 56% (2,3 g). – Schmp.: 96 °C (Zers.). – IR (KBr): $\nu = 1550$; 1405 cm^{–1}. – ^1H -NMR (D₆-Aceton): $\delta = 1,35$ (m, 1H, C(7)–H); 1,75 (m, 1H,

C(7)–H); 1,90 (m, 2H, C(6)–H und C(8)–H); 2,10 (m, 1H, C(8)–H); 2,32 (m, 3H, C(6)–H und N–CH₂); 2,35 (s, 3H, H₃C–Aromat); 2,60 (m, 2H, N–CH₂); 3,75 (m, 4H, O–CH₂); 5,01 (dd, ²*J*(¹H¹H) = 9,6 Hz, ²*J*(¹H¹H) = 1,8 Hz, 1H, C(1)–H); 7,32 (m, 2H, Aromaten-H); 7,88 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (D₆-Aceton): δ = 21,4 (H₃C–Aromat); 23,9 (CH₂); 32,8, 32,9 (CH–CH₂ und C–CH₂); 47,3 (N–CH₂); 66,9 (O–CH₂); 78,9 (C-1); 92,1 (C-5); 122,2 (q, ¹*J*(¹³C¹⁹F{¹H}) = 270 Hz, CF₃); 126,8, 130,6, 131,1, 141,9 (Aromaten-C); 134,0 (q, ²*J*(¹³C¹⁹F{¹H}) = 37 Hz, C-4 Thiazol); 136,5 (q, ³*J*(¹³C¹⁹F{¹H}) = 2 Hz, C-5 Thiazol); 164,0 ppm (C-2 Thiazol). – ¹⁹F-NMR (D₆-Aceton): δ = 16,9 ppm (s). – MS: *m/e* = 409 [M–N₂]⁺; 324 [M–C₄H₇NO]⁺; 258 [C₁₁H₉F₃N₂S]⁺; 242 [C₁₁H₇F₃NS]⁺; 152 [C₉H₁₄NO]⁺; 151 [C₉H₁₃NO]⁺.

*C*₂₀*H*₂₂*F*₃*N*₅*O* (437,47)

Ber. C 54,92 H 5,07 N 16,01,
Gef. C 55,27 H 5,13 N 15,93.

Umsetzung der 5-Azido-4-trifluormethyloxazole (12) mit N-(1-Cyclopentenyl)pyrrolidin

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 10 mmol des Azids **12**, in 25 ml absolutem Ether gelöst, werden bei –78 °C unter Stickstoffatmosphäre mit 10 mmol (1,37 g) N-(1-Cyclopentenyl)pyrrolidin versetzt. Nach kurzer Induktionsperiode fällt das Produkt als farbloser Niederschlag aus. Dieser wird rasch abgetrennt und mit wenig Ether/Hexan (1:1) nachgewaschen. Anschließend trocknet man das vor Lichteinfall geschützte Produkt am Hochvakuum.

4-(2-Phenyl-4-trifluormethyl-5-oxazolyl)-5-(1-pyrrolidinyl)-2,3,4-triazabicyclo[3.3.0]oct-2-en (13a)

Ausbeute: 84% (3,3 g). – Schmp.: 96 °C (Zers.). – IR (KBr): ν = 1650; 1560 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,58 (m, 1H, CH₂); 1,72–1,91 (m, 5H, CH₂); 2,03–2,19 (m, 3H, CH₂); 2,37 (dd, ²*J*(¹H¹H) = 13,2 Hz, ³*J*(¹H¹H) = 5,6 Hz, 1H, CH₂); 2,70 (m, 2H, N–CH₂); 2,83 (m, 2H, N–CH₂); 4,79 (m, 1H, C(1)–H); 7,45–7,53 (m, 3H, Aromaten-H); 7,98 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR und DEPT-135 (CDCl₃): δ = 23,9, 24,6, 31,7, 37,3 (CH₂); 46,8 (N–CH₂); 86,2 (C-1); 91,8 (C-5); 120,6 (q, ¹*J*(¹³C¹⁹F{¹H}) = 268 Hz, CF₃); 123,2 (q, ²*J*(¹³C¹⁹F{¹H}) = 39 Hz, C-4 Oxazol); 126,4, 128,7, 129,1, 131,6 (Aromaten-C); 144,2 (breit, C-5 Oxazol); 158,2 ppm (C-2 Oxazol). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 16,8 ppm (s). – MS:

m/e = 363 [M–N₂]⁺; 294 [363–C₄H₇N]⁺; 228 [C₁₀H₇F₃N₂O]⁺; 136 [C₉H₁₄N]⁺; 105 [C₆H₅CO]⁺; 77 [C₆H₅]⁺.

*C*₁₉*H*₂₀*F*₃*N*₅*O* (391,40)

Ber. C 58,31 H 5,15 N 17,89,
Gef. C 58,55 H 5,20 N 17,55.

4-[2-(4-Methylphenyl)-4-trifluormethyl-5-oxazolyl]-5-(1-pyrrolidinyl)-2,3,4-triazabicyclo[3.3.0]oct-2-en (13b)

Ausbeute: 15% (0,6 g, bezogen auf eingesetztes 5-Fluor-4-trifluormethyloxazol). – Schmp.: 79 °C. – IR (KBr): ν = 2980; 1655; 1620; 1505; 1420 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,55 (m, 1H, CH₂); 1,77–1,86 (m, 5H, CH₂); 1,91–2,17 (m, 3H, CH₂); 2,31 (m, 1H, CH₂); 2,38 (s, 3H, CH₃); 2,73 (m, 4H, N–CH₂); 4,76 (m, 1H, C(1)–H); 7,26 (m, 2H, Aromaten-H); 7,84 ppm (m, 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21,6 (CH₃); 23,9, 24,6, 31,7, 37,3 (CH₂); 46,8 (N–CH₂); 86,2 (C-1); 91,7 (C-5); 120,6 (q, ¹*J*(¹³C¹⁹F{¹H}) = 268 Hz, CF₃); 123,3 (q, ²*J*(¹³C¹⁹F{¹H}) = 39 Hz, C-4 Oxazol); 123,3, 126,4, 129,8, 142,2 (Aromaten-C); 143,8 (q, ³*J*(¹³C¹⁹F{¹H}) = 3 Hz, C-5 Oxazol); 158,6 ppm (C-2 Oxazol). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 17,1 ppm (s). – MS: *m/e* = 377 [M–N₂]⁺; 308 [377–C₄H₇N]⁺; 242 [C₁₁H₉F₃N₂O]⁺; 136 [C₉H₁₄N]⁺; 119 [C₈H₇O]⁺; 91 [C₇H₇]⁺.

*C*₂₀*H*₂₂*F*₃*N*₅*O* (405,43)

Ber. C 59,25 H 5,47 N 17,27,
Gef. C 59,11 H 5,39 N 17,24.

Umsetzung der 5-Azido-4-trifluormethylthiazole (2) mit winkelgespannten CC-Doppelbindungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 2 mmol des Azids **2** werden in fünf- bis zehnfachem Überschuß des entsprechenden Olefins gelöst. Der Fortgang der mehrere Tage dauernden Reaktion wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch kontrolliert. Nach Beendigung der Reaktion wird der Überschuß des Olefins im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen, durch Säulenchromatographie (Eluent: Hexan/Chloroform 1:1) und anschließende Umkristallisation aus Hexan gereinigt.

5-(3-Azatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-3-yl)-2-(4-methylphenyl)-4-trifluormethylthiazol (14/15)

Ausbeute: 70% (0,5 g). – Farbloses Öl. – IR (Film): ν = 1535; 1480; 1400 cm^{–1}. – MS: *m/e* = 350 [M]⁺; 284 [M–C₅H₆]⁺; 258 [M–C₇H₈]⁺; 242

$[C_{11}H_7F_3NS]^+$; 135 $[C_8H_7S]^+$; 117 $[C_8H_8N]^+$; 93 $[C_7H_9]^+$; 91 $[C_7H_7]^+$.

$C_{18}H_{17}F_3N_2S$ (350,38)

Ber. C 61,70 H 4,89 N 8,00,

Gef. C 61,16 H 4,77 N 7,73.

Exo-Isomer (**14**): 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0,88 (d, $^2J(^1H^1H)$ = 10 Hz, 1 H, CH_2 -Brücke); 1,25 (dd, $^2J(^1H^1H)$ = 7,7 Hz, $^3J(^1H^1H)$ = 2,3 Hz, 2 H, $2 \times CH$); 1,50 (dd, $^2J(^1H^1H)$ = 7,7 Hz, $^3J(^1H^1H)$ = 1,2 Hz, 2 H, $2 \times CH$); 1,60 (m, 1 H, CH_2 -Brücke); 2,36 (s, 3 H, H_3C -Aromat); 2,52 (m, 2 H, $2 \times N-CH$); 2,60 (m, 2 H, $2 \times CH$ -Brückenkopf); 7,17 (m, 2 H, Aromaten-H); 7,65 ppm (m, 2 H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 21,4 (H_3C -Aromat); 25,7 (CH_2); 28,7 (CH_2 -Brücke); 36,4 (CH -Brückenkopf); 48,2 ($N-CH$); 121,6 (q, $^1J(^{13}C^{19}F\{^1H\})$ = 271 Hz, CF_3); 125,9, 129,6, 130,5, 140,2 (Aromaten-C); 130,5 (q, $^2J(^{13}C^{19}F\{^1H\})$ = 36 Hz, C-4 Thiazol); 156,0 (q, $^3J(^{13}C^{19}F\{^1H\})$ = 2 Hz, C-5 Thiazol); 156,7 ppm (C-2 Thiazol). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): δ = 18,4 ppm (s).

Endo-Isomer (**15**): 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1,37 (m, 2 H, $2 \times CH$); 1,48 (m, 1 H, Brücken-CH); 1,55 (m, 2 H, $2 \times CH$); 1,85 (m, 1 H, Brücken-CH); 2,35 (s, 3 H, H_3C -Aromat); 2,50 (s, 2 H, CH -Brückenkopf); 3,02 (s, 2 H, $N-CH$); 7,17 (m, 2 H, Aromaten-H); 7,65 ppm (m, 2 H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 21,4 (H_3C -Aromat); 26,4 (CH_2); 37,8 (CH -Brückenkopf); 50,0 (CH_2 -Brücke); 56,8 ($N-CH$); 121,6 (q, $^1J(^{13}C^{19}F\{^1H\})$ = 271 Hz, CF_3); 125,9, 129,6, 130,5, 140,2 (Aromaten-C); 130,5 (q, $^2J(^{13}C^{19}F\{^1H\})$ = 36 Hz, C-4 Thiazol); 156,0 (q, $^3J(^{13}C^{19}F\{^1H\})$ = 2 Hz, C-5 Thiazol); 156,7 ppm (C-2 Thiazol). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): δ = 18,6 ppm (s).

6-(1-Cyano-2,2,2-trifluorethylidenamino)-3,4-dimethyl-6-(4-methylphenyl)-5,6-dihydro-2H-thiopyran (**19**)

Eine Lösung von 3 mmol (0,8 g) **2** in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien wird vier Wochen lang bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend wird überschüssiges Butadien im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Hexan).

Ausbeute: 51% (0,5 g). – Farbloses Öl (verfärbt sich beim Stehenlassen). – IR (Film): ν = 2225; 1720; 1675; 1650; 1615 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1,70 (s, 3 H, CH_3); 1,80 (s, 3 H, CH_3); 2,34 (s, 3 H, CH_3); 2,86 (s, 2 H, $C-CH_2$); 3,17 (s, 2 H, $S-CH_2$); 7,18 (m, 2 H, Aromaten-H); 7,33 ppm (m, 2 H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ =

19,0 (CH_3); 20,4 (CH_3); 20,9 (CH_3); 31,7 ($S-CH_2$); 47,2 ($C-CH_2$); 74,0 ($S-C-CH_2$); 107,3 (CN); 117,6 (q, $^1J(^{13}C^{19}F\{^1H\})$ = 279 Hz, CF_3); 125,3, 126,3, 126,4, 129,4, 138,5, 138,7 (Aromaten-C, Olefin-C); 131,1 ppm (q, $^2J(^{13}C^{19}F\{^1H\})$ = 41 Hz, $C-CF_3$). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): δ = 8,1 ppm (s). – MS: m/e = 338 $[M]^+$; 323 $[M-CH_3]^+$; 305 $[M-HS]^+$; 256 $[M-C_6H_{10}]^+$; 224 $[M-C_6H_{10}S]^+$; 135 $[C_8H_7S]^+$; 82 $[C_6H_{10}]^+$.

$C_{17}H_{17}F_3N_2S$ (338,39)

Ber. C 60,34 H 5,06 N 8,28,

Gef. C 59,59 H 5,03 N 7,12.

5-(2-Carboxymethyl-1-aziridinyl)-2-(4-methylphenyl)-4-trifluormethylthiazol (**21**)

Ausbeute: 61% (0,4 g). – Schmp.: 63 °C. – IR (KBr): ν = 2955; 1745; 1612; 1538; 1474; 1443; 1382 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,38 (s, 3 H, CH_3); 2,59 (d, $^3J(^1H^1H)$ = 6,5 Hz, 1 H, CH_2); 2,92 (d, $^3J(^1H^1H)$ = 3,2 Hz, 1 H, CH_2); 3,08 (dd, $^3J(^1H^1H)$ = 6,5 Hz, $^3J(^1H^1H)$ = 3,2 Hz, 1 H, CH); 3,82 (s, 3 H, OCH_3); 7,21 (m, 2 H, Aromaten-H); 7,69 ppm (m, 2 H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 21,3 (CH_3); 38,2 (CH_2); 42,2 (CH); 52,8 (OCH_3); 121,1 (q, $^1J(^{13}C^{19}F\{^1H\})$ = 271 Hz, CF_3); 126,0, 129,7, 129,9, 140,9 (Aromaten-C); 131,4 (q, $^2J(^{13}C^{19}F\{^1H\})$ = 36 Hz, C-4 Thiazol); 154,1 (q, $^3J(^{13}C^{19}F\{^1H\})$ = 2 Hz, C-5 Thiazol); 158,5 (C-2 Thiazol); 168,1 ppm (C=O). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): δ = 18,4 ppm (s). – MS: m/e = 342 $[M]^+$; 283 $[M-C_2H_3O_2]^+$; 242 $[C_{11}H_7F_3NS]^+$; 135 $[C_8H_7S]^+$; 117 $[C_8H_8N]^+$; 91 $[C_7H_7]^+$.

$C_{15}H_{13}F_3N_2O_2S_2$ (342,33)

Ber. C 52,63 H 3,83 N 8,18,

Gef. C 52,40 H 3,94 N 8,08.

Umsetzung von 5-Azido-4-trifluormethylthiazolen **2** mit elektronenarmen CC-Dreifachbindungen

Arbeitsvorschrift analog der Cycloaddition an CC-Doppelbindungen. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Hexan/ $CHCl_3$. **23/24** können aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Ether getrennt werden. **23** ist kaum löslich, **24** ist gut löslich.

1-[2-(4-Methylphenyl)-4-trifluormethyl-5-thiazoly]-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester (**22**)

Ausbeute: 80% (0,7 g). – Schmp.: 126 °C. – IR (KBr): ν = 1760; 1730; 1460 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,43 (s, 3 H, H_3C -Aromat); 3,93 (s, 3 H, OCH_3); 4,02 (s, 3 H, OCH_3); 7,31 (m, 2 H, Aromaten-H); 7,87 ppm (m, 2 H, Aromaten-H). –

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 21,6 (H_3C -Aromat); 53,0, 53,8 (OCH_3); 119,4 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\})$ = 272 Hz, CF_3); 126,8, 128,8, 130,0, 143,1 (Aromaten-C); 133,7, 139,4 (Triazol-C); 140,9 (q, $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\})$ = 37 Hz, C-4 Thiazol); 157,4 (C-2 Thiazol); 159,5, 170,0 ppm ($\text{C}=\text{O}$); C-5 Thiazol von Aromaten-signalen verdeckt. – ^{19}F -NMR (CDCl_3): δ = 15,7 ppm (s). – MS: m/e = 426 $[\text{M}]^+$; 398 $[\text{M}-\text{N}_2]^+$; 383 $[\text{398}-\text{CH}_3]^+$; 339 $[\text{398}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$; 242 $[\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_3\text{NS}]^+$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (426,37)

Ber. C 47,89 H 3,07 N 13,14,

Gef. C 47,88 H 3,11 N 13,36.

1-[2-(4-Methylphenyl)-4-trifluormethyl-5-thiazolyl]-1,2,3-triazol-4-carbonsäuremethylester (23)

Ausbeute: 61% (0,5 g). – Schmp.: 191 °C. – IR (KBr): ν = 3150; 1730; 1540; 1465 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2,43 (s, 3 H, H_3C -Aromat); 4,00 (s, 3 H, OCH_3); 7,28 (m, 2 H, Aromaten-H); 7,84 (m, 2 H, Aromaten-H); 8,43 ppm (s, 1 H, =CH). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 21,6 (H_3C -Aromat); 52,6 (OCH_3); 119,6 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\})$ = 272 Hz, CF_3); 126,7, 128,8, 130,1, 143,0 (Aromaten-C); 130,2 (Triazol-C); 131,8 (q, $^3J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\})$ = 2 Hz, C-5 Thiazol); 137,7 (q, $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\})$ = 38 Hz, C-4 Thiazol); 140,6 (Triazol-C); 160,2 (C-2 Thiazol); 168,1 ppm ($\text{C}=\text{O}$). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): δ = 17,2 ppm (s). – MS: m/e = 368 $[\text{M}]^+$; 340 $[\text{M}-\text{N}_2]^+$; 281 $[\text{340}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$; 242 $[\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_3\text{NS}]^+$; 135 $[\text{C}_8\text{H}_7\text{S}]^+$; 117 $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}]^+$; 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$; 69 $[\text{CF}_3]^+$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (368,33)

Ber. C 48,91 H 3,01 N 15,21,

Gef. C 48,60 H 2,93 N 15,27.

1-[2-(4-Methylphenyl)-4-trifluormethyl-5-thiazolyl]-1,2,3-triazol-5-carbonsäuremethylester (24)

Ausbeute: 14% (0,1 g). – Schmp.: 76 °C. – IR (KBr): ν = 1735 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2,42 (s, 3 H, H_3C -Aromat); 3,87 (s, 3 H, OCH_3); 7,28 (m, 2 H, Aromaten-H); 7,86 (m, 2 H, Aromaten-H); 8,23 ppm (s, 1 H, =CH). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 21,6 (H_3C -Aromat); 52,9 (OCH_3); 119,6 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\})$ = 272 Hz, CF_3); 126,8, 129,1, 129,9, 142,7 (Aromaten-C); 129,8, 137,4 (Triazol-C); 140,5 (q, $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\})$ = 37 Hz, C-4 Thiazol); 157,3 (C-2 Thiazol); 169,2 ppm ($\text{C}=\text{O}$); C-5 von Aromatensignalen verdeckt. – ^{19}F -NMR (CDCl_3): δ = 15,0 ppm (s). – MS: m/e = 368 $[\text{M}]^+$; 340 $[\text{M}-\text{N}_2]^+$; 309 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$; 281 $[\text{340}-$

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$; 242 $[\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_3\text{NS}]^+$; 135 $[\text{C}_8\text{H}_7\text{S}]^+$; 117 $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}]^+$; 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$; 69 $[\text{CF}_3]^+$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (368,33)

Ber. C 48,91 H 3,01 N 15,21,

Gef. C 48,66 H 2,79 N 15,48.

Photolytische Stickstoff-Abspaltung aus 22 und 23

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 1 mmol **22** bzw. **23** in 10 ml absolutem Benzol werden mit einer Quecksilber-Hochdrucktauchlampe (TQ 150, Fa. Heraeus) 5 h lang belichtet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: Chloroform) und anschließend durch Umkristallisation aus Hexan gereinigt.

5-(4-Methylphenyl)-7-trifluormethyl-imidazo-[5,1-b]thiazol-2,3-dicarbonsäuredimethylester (28a)

Ausbeute: 66% (0,3 g). – Schmp.: 174 °C. – IR (KBr): ν = 1739; 1600 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2,43 (s, 3 H, H_3C -Aromat); 3,52 (s, 3 H, OCH_3); 3,93 (s, 3 H, OCH_3); 7,21 (m, 2 H, Aromaten-H); 7,47 ppm (m, 2 H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 21,3 (H_3C -Aromat); 53,3, 53,4 (OCH_3); 120,1 (q, $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\})$ = 42 Hz, C-(7)); 121,6 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\})$ = 267 Hz, CF_3); 125,1, 128,7, 129,1, 140,4 (Aromaten-C); 125,9, 128,2 (C-(2), C-(3)); 130,8 (q, $^3J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\})$ = 4 Hz, C-(7a)); 141,0 (C-(5)); 158,5, 159,8 ppm ($\text{C}=\text{O}$, Ester). – ^{19}F -NMR (CDCl_3): δ = 17,7 ppm (s). – MS: m/e = 398 $[\text{M}]^+$; 383 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$; 367 $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$; 307 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7]^+$; 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (398,36)

Ber. C 51,26 H 3,29 N 7,03,

Gef. C 51,30 H 3,49 N 6,91.

5-(4-Methylphenyl)-7-trifluormethyl-imidazo-[5,1-b]thiazol-3-carbonsäuremethylester (28b)

Ausbeute: 52% (0,2 g). – Schmp.: 112 °C. – IR (KBr): ν = 1726; 1594 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2,43 (s, 3 H, H_3C -Aromat); 3,95 (s, 3 H, OCH_3); 7,32 (m, 2 H, Aromaten-H); 7,62 (m, 2 H, Aromaten-H); 8,37 ppm (s, 1 H, C(2)-H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 21,4 (H_3C -Aromat); 53,2 (OCH_3); 120,2 (q, $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\})$ = 41 Hz, C-(7)); 121,7 (q, $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\})$ = 266 Hz, CF_3); 123,6, 125,8 (C-(2), C-(3)); 126,8, 129,9, 140,2 (Aromaten-C); 132,3 (q, $^3J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\})$ = 3 Hz, C-(7a)); 140,1 (C-(5)); 161,0 ppm ($\text{C}=\text{O}$, Ester). – ^{19}F -

NMR (CDCl₃): δ = 17,3 ppm (s). – MS: m/e = 340 [M]⁺; 281 [M – C₂H₃O₂]⁺; 91 [C₇H₇]⁺.

C₁₅H₁₁F₃N₂O₂S (340,42)

Ber. C 52,94 H 3,26 N 8,23,

Gef. C 52,51 H 3,38 N 8,14.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung sowie der Hoechst AG, Frankfurt/Main, für großzügige Chemikalienspenden.

- [1] K. Burger, K. Geith und D. Hübl, *Synthesis* **1988**, 189.
- [2] K. Burger, K. Geith und E. Höß, *Synthesis* **1990**, 352.
- [3] K. Burger, E. Höß und K. Geith, *Synthesis* **1990**, 357.
- [4] A. Michael, *J. Prakt. Chem.* **48**, 94 (1893).
- [5] Literaturzusammenfassung siehe: W. Lowowski, in A. Padwa (ed.): *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 1, S. 559 ff., J. Wiley & Sons, New York – Chichester – Brisbane – Toronto – Singapore (1984).
- [6] R. Huisgen, L. Möbius und G. Szeimies, *Chem. Ber.* **98**, 1138 (1965).
- [7] G. D. Buckley, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1850.
- [8] G. Bianchi, C. De Micheli und R. Gandolfo, *Angew. Chem.* **91**, 781 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 721 (1979).
- [9] R. Sustmann und H. Trill, *Angew. Chem.* **84**, 887 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 838 (1972).
- [10] R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **40**, 569 (1975).
- [11] K. Alder und G. Stein, *Liebigs Ann. Chem.* **485**, 211 (1931); *ibid.* **501**, 1 (1933).
- [12] W. Kirmse und L. Horner, *Liebigs Ann. Chem.* **614**, 1 (1958).
- [13] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, S. 181 ff. und dort zitierte Lit., Verlag Chemie, Weinheim – New York (1988).
- [14] G. Bianchetti, D. Pocar, P. Dalla Croce und R. Stradi, *Gazz. Chim. Ital.* **97**, 304 (1967).
- [15] G. Szeimies und R. Huisgen, *Chem. Ber.* **99**, 491 (1966).
- [16] R. Gompper, *Angew. Chem.* **81**, 348 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 312 (1969).
- [17] R. Fusco, G. Bianchetti, D. Pocar und R. Ugo, *Gazz. Chim. Ital.* **92**, 1040 (1962).
- [18] K. Geith, Dissertation, Technische Universität München (1988).
- [19] E. Höß, Dissertation, Technische Universität München (1990).
- [20] R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J. M. Vernon, *Chem. Ber.* **98**, 3992 (1965).
- [21] K. Alder, G. Stein und S. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **515**, 185 (1935).
- [22] P. Schreiner, *Tetrahedron* **24**, 2757 (1968).
- [23] R. S. McDaniel und A. C. Oehlschlager, *Tetrahedron* **25**, 1381 (1969).
- [24] R. L. Hake und L. H. Zalkow, *Tetrahedron* **25**, 1393 (1969).
- [25] R. E. Banks und G. R. Sparkes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1972**, 2964.
- [26] J. E. Franz, C. Osuch und M. W. Dietrich, *J. Org. Chem.* **29**, 2992 (1964).
- [27] J. E. Franz und C. Osuch, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 837.
- [28] L. H. Zalkow und A. C. Oehlschlager, *J. Org. Chem.* **28**, 3303 (1963).
- [29] L. H. Zalkow, A. C. Oehlschlager, G. A. Caba und R. L. Hale, *Chem. Ind.* **1964**, 1556.
- [30] E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon und T. Clerc, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 2. Aufl., S. H 190, Springer, Berlin – Heidelberg – New York (1981).
- [31] G. L'abbe und F. Godts, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **96**, 229 (1987).
- [32] R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, *Chem. Ber.* **99**, 475 (1966).
- [33] R. Huisgen, R. Knorr, L. Möbius und G. Szeimies, *Chem. Ber.* **98**, 4014 (1965).
- [34] E. M. Burgess, R. Carithers und L. McCullagh, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1923 (1968).
- [35] Trifluormethylsubstituierte Nitril-Ylide siehe: K. Burger, H. Goth und E. Daltrozzo, *Z. Naturforsch.* **37b**, 473 (1982) und frühere Arbeiten dieser Reihe.
- [36] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92**, 979 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 947 (1980).
- [37] J. W. Cornforth, in R. C. Elderfield (ed.): *Heterocyclic Compounds*, Vol. 5, S. 298, Wiley & Sons, New York (1957).
- [38] 1,4 [H]-Verschiebungen siehe: C. W. Spangler, *Chem. Rev.* **76**, 187 (1976) und dort zitierte Lit.