

Fünfringheterocyclen aus 4,4-bis(trifluormethyl)-substituierten Hetero-1,3-dienen und Trimethylsilylcyanid¹

Klaus Burger,^{*a} Erasmus Huber,^a Thomas Kahl,^a Harald Partscht,^a Michael Ganzer^b

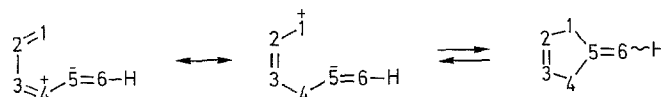
^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching, Federal Republic of Germany

^b Schering AG, Müllerstraße 170–178, D-1000 Berlin 65, Federal Republic of Germany

Five-Ring Heterocycles from 4,4-Bis(trifluormethyl)-Substituted Hetero-1,3-dienes and Trimethylsilyl Cyanide

Trimethylsilyl cyanide has been used as a synthon for not only the non-existing isocyanic acid, but also for carbon monoxide in the synthesis of five-membered heterocyclic compounds.

Beispiele für Ringsynthesen aus Hetero-1,3-dienen (1=2–3=4) und Mehrfachbindungssystemen (5≡6), bei denen das Dienskelett vollständig, vom Dienophil jedoch nur ein Skelett-

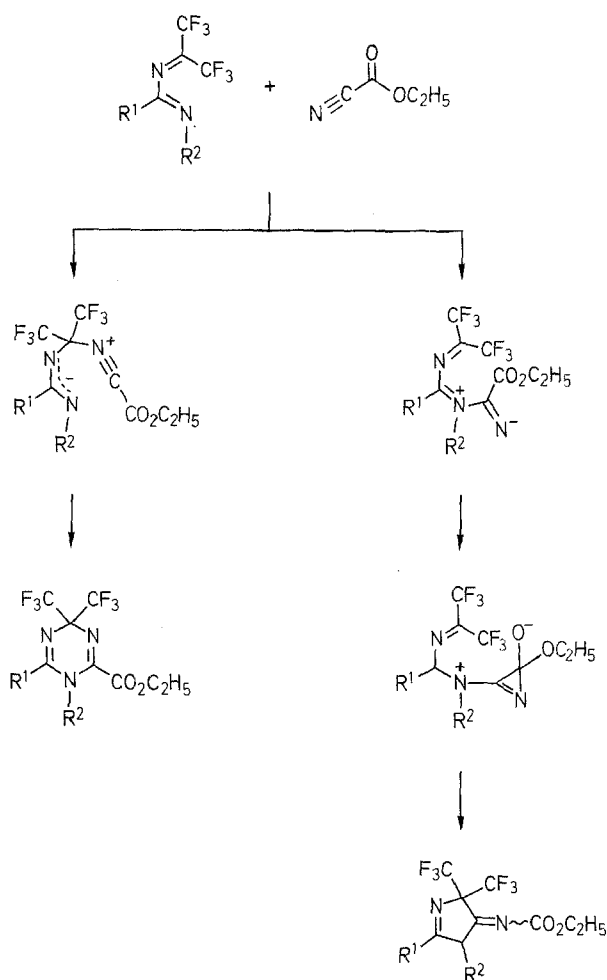


atom in das neugebildete Ringsystem eingebaut werden, sind – abgesehen von cheletropen Reaktionen² – bislang eine Rarität.³

Voraussetzung für die Realisierung dieses neuen Fünfring-Synthesekonzepts ist ein nukleophiler Angriff des Hetero-1,3-diens auf das Dienophil, d.h. das Hetero-1,3-dien muß ein terminales Heteroatom, das Dienophil ein elektrophiles Zentrum sowie eine wanderungsfähige Gruppe an diesem Zentrum besitzen. Der primär gebildete 1,n-Dipol lagert spontan zu einem 1,5-Dipol um, der schließlich einer Elektrocyclisierung unterliegt.

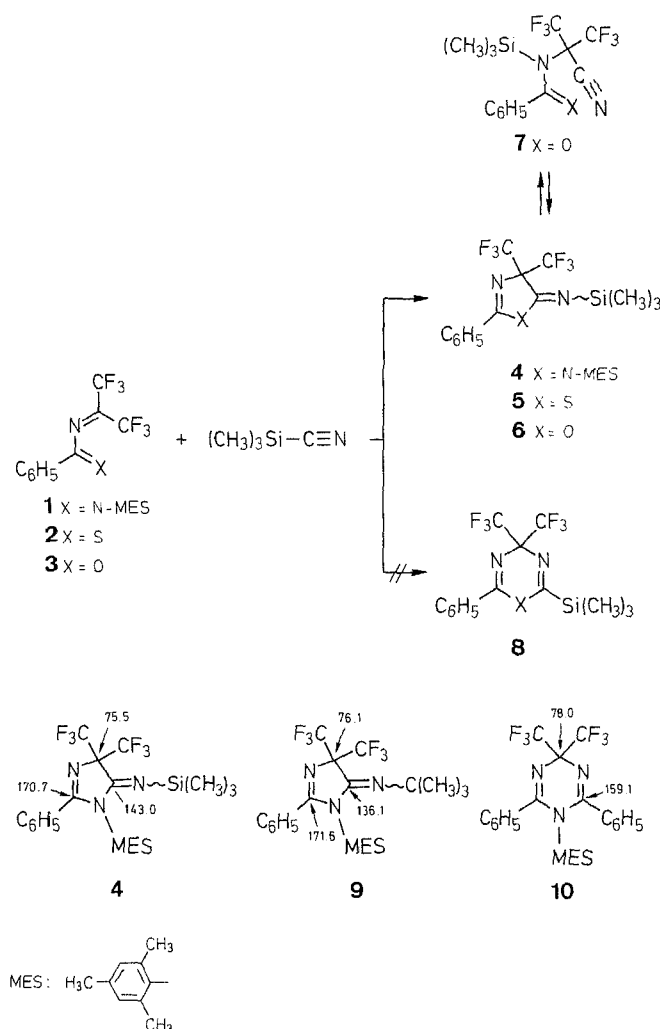
Erste Beispiele für diesen Reaktionstyp wurden mit der Umsetzung der Hetero-1,3-diene **1** (X = N-MES;), **2** (X = S), und **3** (X = O) mit terminalen Acetylenen gefunden.^{3,4} Im Falle von Propiolsäureester als dienophilem Partner liegt die Ausbeute an Fünfringheterocyclus > 90%.

Überraschenderweise liefert auch die Umsetzung von **1** mit Cyanameisensäureester neben dem erwarteten [4+2]-Cycloaddukt ein Fünfringsystem als Hauptprodukt, das formal als Isonitril-Addukt von **1** aufgefaßt werden kann.⁵ Da ein vorgelagertes Gleichgewicht $N\equiv C-CO_2R \rightleftharpoons C\equiv N-CO_2R$ mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, interpretieren wir die experimentellen Befunde nach obigem allgemeinen Reaktionsschema. Für die beobachtete 1,2-Wanderung der Carboxylester-Funktion gibt es Analogien.⁶

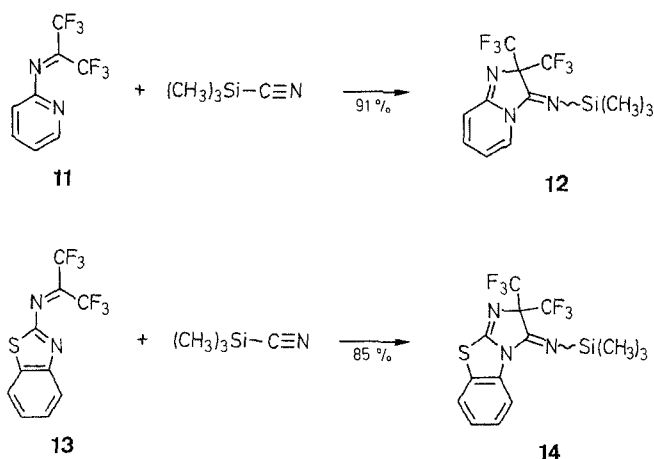


Aufgrund der voranstehend beschriebenen Ergebnisse erschien uns Trimethylsilylcyanid, wegen der ausgeprägten Umlagerungstendenz der Trimethylsilylgruppe,⁷ als idealer Reaktionspartner für Hetero-1,3-diene zur Fünfring-Synthese.

Setzt man **1–3** mit einem Überschuß von 1.2–2 Moläquivalenten an Trimethylsilylcyanid mit oder ohne Lösungsmittel, im Temperaturbereich von 20–100°C unter Feuchtigkeitsausschluß um, so erhält man in ausgezeichneten Ausbeuten ein [1:1]-Addukt. Die Fünfring-Struktur kann zweifelsfrei durch Spektrenvergleich mit früher synthetisierten Verbindungen **9** und **10** abgeleitet werden.⁸

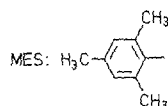
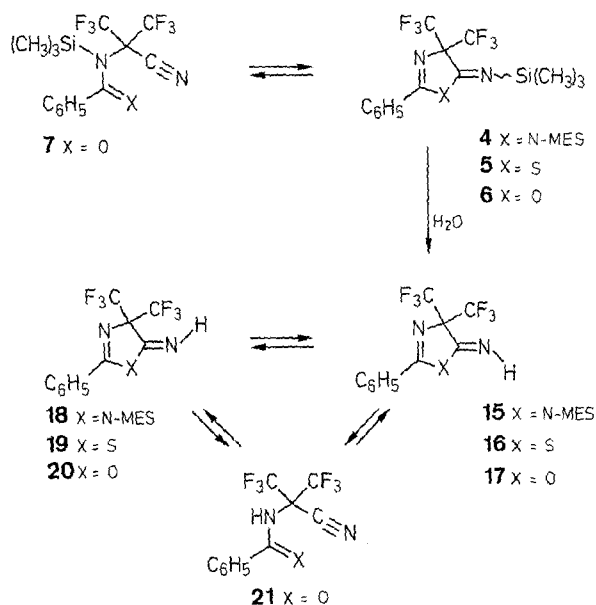


Die ¹H-NMR-Daten von **4** und **5** erlauben keinen Rückschluß auf das Vorliegen von Isomeren. Dagegen zeigt das ¹⁹F-NMR-Spektrum von **6** zwei Singulets bei $\delta = 5.5$ und 6.1 im Verhältnis 8:1 (Lösungsmittel: Chloroform, Raumtemperatur). Das Isomerenverhältnis ist konzentrations-, lösungsmittel- und tempe-



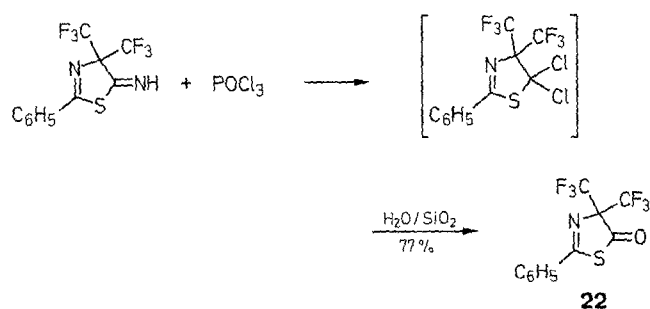
raturabhängig. Aufgrund der vorliegenden spektroskopischen Befunde nehmen wir an, daß es sich nicht um *E/Z*-Isomere, sondern um ein Gleichgewicht mit der offenkettigen Verbindung **7** handelt.⁸ Bei teilweiser Integration des Hetero-1,3-dien-Skeletts in Ringsysteme kann die Reaktion für Anellierungszwecke eingesetzt werden; **11** → **12** und **13** → **14**.

Die Trimethylsilyl-Funktion ist hydrolytisch abspaltbar. Die Abspaltungstendenz nimmt in der Reihenfolge N-MES < S < O zu. Die deutlich gesteigerte Hydrolyseempfindlichkeit von **6** sehen wir in engem Zusammenhang zum Gleichgewicht mit der offenkettigen Struktur **7**.



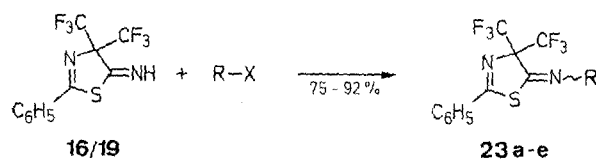
Die erhaltenen semicyclischen Imine liegen in Lösung als *E/Z*-Isomeren-Paare vor. Im Falle X=O kann zusätzlich die offenkettige Form **21** im Gleichgewicht ¹⁹F-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Überraschend glatt gelingt die Überführung der *E/Z*-Imine **16/19** in die Thiolactone **22** bereits beim Kochen mit Thionylchlorid oder Phosphorylchlorid und anschließende Hydrolyse an Kieselgel. Damit zeichnet sich die Möglichkeit eines Einsatzes von Trimethylsilylcyanid nicht nur als Synthons für die nicht existente Isoblausäure, sondern auch für Kohlenmonoxid in Cyclosynthesen ab.



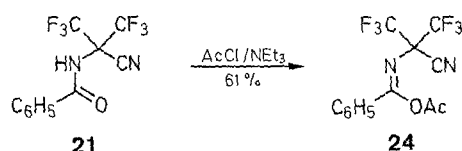
Die Iminofunktion von **15** und **16** ist vielseitig derivatisierbar. Auf diese Weise werden, ausgehend von den Hetero-1,3-dienen **1**

und **2** und Trimethylsilylcyanid, eine breite Palette von formalen Isonitril-Addukten **23** zugänglich, deren zugrunde liegende Isonitrile zum Teil nur schwer oder überhaupt nicht zugänglich sind.



X in RX	23	R	RX	23	R
Cl	a	COCH ₃	CH ₃ NCS	d	CSNHCH ₃
Cl	b	SO ₂ CH ₃	CH ₃ NCO	e	CONHCH ₃
Cl	c	PO(OC ₂ H ₅) ₂			

Die Verbindungen **17** zeigen wegen ihres Gleichgewichts mit der offenkettigen Form **21** bezüglich des Reaktionsverhaltens gegenüber Säurechloriden und Isocyanaten wiederum eine Ausnahmestellung. So erfolgen Acylierungsreaktionen einerseits beträchtlich langsamer, andererseits ausschließlich am Sauerstoff der offenkettigen Spezies **21**.



Für die mechanistische Interpretation der Fünfringsynthesen ausgehend von **1–3** und Trimethylsilylcyanid sehen wir drei Alternativen:

1. Die Reaktion könnte ein weiteres – in breitem Rahmen variierbares – Beispiel für den eingangs vorgestellten neuen Reaktionstyp darstellen. Die Trimethylsilylgruppe scheint wegen der ausgeprägten Wanderungstendenz die ideale Funktion für die im Reaktionsverlauf geforderte 1,2-Wanderung zu sein.
2. Im Falle der Existenz des mehrfach postulierten Gleichgewichts Trimethylsilylcyanid ⇌ Trimethylsilylisocyanid,⁹ das nach neuesten Untersuchungen jedoch in Frage gestellt wird,¹⁰ könnte die Reaktion als einfache [4+1]-Isonitril-Cycloaddition¹¹ erklärt werden.
3. Als weitere mechanistische Alternative steht die 1,2-Addition des Trimethylsilylcyanids an die C=N-Doppelbindung des Hetero-1,3-diens zur Diskussion, der dann ein Ringschluß

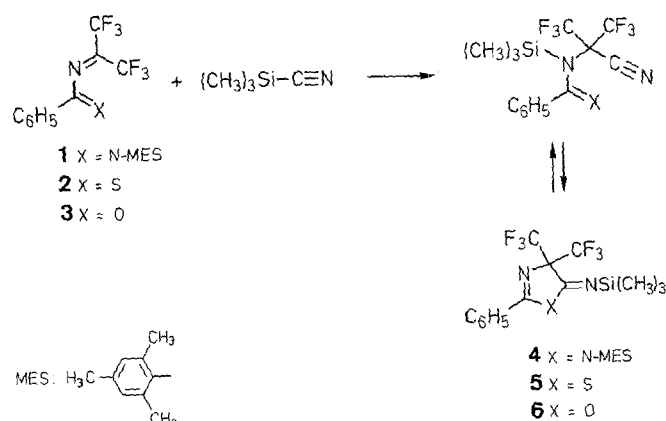


Tabelle. Hergestellte Verbindungen

Pro- dukt	Aus- beute (%)	Kp (°C)/mbar oder Fp (°C) ^a	Summenformel ^b	IR (KBr) ^c ν (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) ^d δ , J (Hz)	¹³ C-NMR (CDCl ₃ /TMS) ^e δ , J (Hz)	¹⁹ F-NMR (CDCl ₃ / CF ₃ CO ₂ H _{aq}) ^f δ [C(CF ₃) ₂]
4	84	76	C ₂₃ H ₂₅ F ₆ N ₃ Si (485.6)	1801, 1608, 1598, 1564	-0.15 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 2.00 (s, 6H, <i>o</i> -CH ₃); 2.29 (s, 3H, <i>p</i> -CH ₃); 6.89 (br, 2H _{arom}); 7.07-7.59 (m, 5H, C ₆ H ₅)	0.6 [Si(CH ₃) ₃]; 17.6 (<i>o</i> -CH ₃); 21.1 (<i>p</i> -CH ₃); 75.5 (sept, <i>J</i> = 28, C-4); 121.3 [q, <i>J</i> = 284, C(CF ₃) ₂]; 128.2-138.9 (C _{arom}); 143.0 (C-5); 170.7 (C-2)	6.3 (s)
5	79	44	C ₁₄ H ₁₄ F ₆ N ₂ SiS (384.4)	1714, 1643, 1603, 1581 ^g 1800, 1639 ^g	0.29 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃]; 7.34-7.67 (m, 3H _{arom}); 7.80-8.00 (m, 2H _{arom})	-1.6 [Si(CH ₃) ₃]; 88.2 (sept, <i>J</i> = 27, C-4); 121.1 [q, <i>J</i> = 288, C(CF ₃) ₂]; 128.8-133.4 (C _{arom}); 156.9 (C-5); 177.5 (C-2)	7.3 (s)
6	94	82/0.7 (Fp 25)	C ₁₄ H ₁₄ F ₆ N ₂ OSi (368.4)	1792, 1650, 1564	0.28 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 7.37-7.68 (m, 3H _{arom}); 7.96-8.13 (m, 2H _{arom})	0.5 [Si(CH ₃) ₃]; 76.0 (sept, <i>J</i> = 30, C-4); 121.0 [q, <i>J</i> = 286, C(CF ₃) ₂]; 125.1-134.1 (C _{arom}); 145.0 (C-5); 169.8 (C-2)	5.9 (s)
12	91	138/13 (Fp 70)	C ₁₂ H ₁₃ F ₆ N ₃ Si (341.3)	1792, 1650, 1564	0.30 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 5.94-6.24 (m, 1H, CH=); 6.60-6.85 (m, 1H, CH=); 6.99-7.35 (m, 2H, CH=)	0.7 [Si(CH ₃) ₃]; 74.6 (sept, <i>J</i> = 28, C-2); 121.4 [q, <i>J</i> = 284, C(CF ₃) ₂]; 107.7, 118.3, 125.5, 139.9 (=CH); 140.4 (C-3); 164.3 (C-8a)	6.1 (s)
14	85	113	C ₁₄ H ₁₃ F ₆ N ₃ SiS (397.4)	1789, 1600, 1592, 1595	0.34 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 7.11-7.52 (m, 3H _{arom}); 7.71-8.00 (m, 1H _{arom})	0.8 [Si(CH ₃) ₂]; 81.1 (sept, <i>J</i> = 29, C-2); 120.8 [q, <i>J</i> = 291, C(CF ₃) ₂]; 112.4, 123.4, 125.3, 126.8, 127.3, 132.2 (C _{arom}); 136.6 (C-3); 175.6 (C-9a)	6.7 (s)
15/18	90	95	C ₂₀ H ₁₇ F ₆ N ₃ (413.4)	3320, 3220, 1676, 1607, 1565	2.04 (s, 6H, <i>o</i> -CH ₃); 2.34 (s, 3H, <i>p</i> -CH ₃); 6.96 (br, 2H _{arom}); 7.11-7.63 (m, C ₆ H ₅); 8.60 (br, 1H, NH)	17.4 (<i>o</i> -CH ₃); 21.1 (<i>p</i> -CH ₃); 76.0 (sept, <i>J</i> = 30, C-4); 121.6 [q, <i>J</i> = 284, C(CF ₃) ₂]; 128.6-140.4 (C _{arom}); 160.9 (C-5); 169.8 (C-2)	5.8 (br)
16/19	96	61	C ₁₁ H ₈ F ₆ N ₂ S (312.2)	3600-3100, 1657, 1595, 1578	7.26-8.10 (m, 5H, C ₆ H ₅); 10.68 (br, 1H, NH)	86.0 (sept, <i>J</i> = 28, C-4); 121.1 (q, <i>J</i> = 287, C(CF ₃) ₂); 128.9-133.9 (C _{arom}); 169.3 (C-5); 175.5 (C-2)	6.6 (br)
17/20	95	103	C ₁₁ H ₈ F ₆ N ₂ O (296.2)	3260, 1678, 1604, 1537	7.35-8.13 (m, 5H, C ₆ H ₅); 9.67 (br, 1H, NH) ^h	60.1 (sept, <i>J</i> = 34, C-4); 108.4 (C≡N); 121.4 [q, <i>J</i> = 290, C(CF ₃) ₂]; 124.6-135.6 (C _{arom}); 168.2 (C=O) ^h	4.7 (s) ^h
22	77	49	C ₁₁ H ₇ F ₆ NOS (313.2)	1745, 1732, 1598, 1581	7.31-8.08 (m, 5H, C ₆ H ₅)	88.7 (sept, <i>J</i> = 29, C-4); 120.2 [q, <i>J</i> = 286, C(CF ₃) ₂]; 129.2-134.5 (C _{arom}); 176.2 (C-2); 193.7 (C=O)	8.0 (s)
23a	86	106	C ₁₃ H ₈ F ₆ N ₂ OS (354.3)	1700, 1600, 1573	2.53 (s, 3H, CH ₃); 7.29-8.13 (m, 5H, C ₆ H ₅)	27.1 (CH ₃); 91.6 (sept, <i>J</i> = 28, C-4); 121.0 [q, <i>J</i> = 289, C(CF ₃) ₂]; 128.9-134.0 (C _{arom}); 171.0 (C-5); 177.5 (C-2); 182.4 (C=O)	7.5 (s)
23b	79	94	C ₁₂ H ₈ F ₆ N ₂ O ₂ S ₂ (390.3)	1715, 1603	3.21 (s, 3H, CH ₃); 7.32-8.01 (m, 5H, C ₆ H ₅)	41.1 (OCH ₃); 93.0 (sept, <i>J</i> = 29, C-4); 120.7 [q, <i>J</i> = 288, C(CF ₃) ₂]; 129.4-134.6 (C _{arom}); 174.4 (C-5); 175.8 (C-2)	8.0 (s)
23c	78	109/0.133	C ₁₄ H ₁₅ F ₆ N ₂ PO ₃ S (448.3)	1642, 1601	1.37 (t, 6H, <i>J</i> = 7.0, CH ₃); 4.21 (dq, 4H, <i>J</i> = 7.0, 8.8, CH ₂); 7.47-8.13 (m, 5H, C ₆ H ₅)	14.9 (d, <i>J</i> = 5.3, CH ₃); 63.5 (d, <i>J</i> = 6.6, CH ₂); 89.7 (sept, <i>J</i> = 28, C-4); 120.0 (q, <i>J</i> = 288, C(CF ₃) ₂); 128.1-132.9 (C _{arom}); 175.6 (d, <i>J</i> = 6.6, C-5); 176.2 (C-2)	7.6 (s)
23d	75	135	C ₁₃ H ₈ F ₆ N ₃ S ₂ (385.4)	3382, 1628, 1602, 1519	3.26 (d, 3H, <i>J</i> = 5.2, NCH ₃); 7.31-8.17 (m, 6H, C ₆ H ₅ und NH)	32.4 (NCH ₃); 90.8 (sept, <i>J</i> = 28, C-4); 121.1 (q, <i>J</i> = 287, C(CF ₃) ₂); 129.1-133.7 (C _{arom}); 170.1 (C-5); 179.1 (C-2); 189.3 (C=S)	8.0 (s)
23e	92	140	C ₁₃ H ₈ F ₆ N ₃ OS (369.3)	3340, 1687, 1671, 1604, 1509	3.03 (s, 3H, NCH ₃); 6.20 (br, 1H, NH); 7.28-8.11 (m, 5H, C ₆ H ₅)	28.5 (NCH ₃); 91.0 (sept, <i>J</i> = 28, C-4); 121.1 [q, <i>J</i> = 288, C(CF ₃) ₂]; 129.0-133.7 (C _{arom}); 159.6 (C=O); 171.2 (C-5); 178.6 (C-2)	7.3 (s)
24	61	69/0.133 (Fp 80)	C ₁₃ H ₈ F ₆ N ₂ O ₂ (338.2)	1750, 1669, 1598 ^g	2.45 (s, 3H, CH ₃); 7.24-8.10 (m, 5H, C ₆ H ₅)	21.6 (CH ₃); 63.6 [sept, <i>J</i> = 32, C(CF ₃) ₂]; 109.9 (C≡N); 120.5 [q, <i>J</i> = 289, C(CF ₃) ₂]; 127.1-135.3 (C _{arom}); 161.7 (OC≡N); 164.7, 165.5 (C=O)	6.45 (s)

^a Fp nicht korrigiert.^b Die Mikroanalysen stimmen mit den berechneten Werten gut überein: C ± 0.22, H ± 0.24, N ± 0.32.^c Aufgenommen mit 157G und 257; Fa. Perkin-Elmer.^d Aufgenommen mit einem Jeol JNM PMX 60 (60 MHz) Spektrometer.^e Aufgenommen mit einem Jeol JNM FX 90 (22.63 MHz) Spektrometer.^f Aufgenommen mit einem Jeol C 60 HL (56.45 MHz) Spektrometer.^g Gemessen in CHCl₃.^h Gemessen in Aceton-d₆.

nach dem allgemeinen Schema 5 *exo-Dig*¹² folgt. Der Ringschluß ist mit einer Umlagerung der Trimethylsilylgruppe zum exocyclischen Stickstoffatom gekoppelt.

Für die mechanistische Alternative 3 spricht, daß Blausäure mit den Hetero-1,3-dienen **1–3** gleichfalls die Verbindung **15**, **16** und **17** in hohen Ausbeuten liefert. Ein offenkettiges 1,2-Addukt, wie es für einen derartigen Reaktionsablauf postuliert wird, konnte bei der Umsetzung von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-dienen (**1**) mit Cyanbromid isoliert und zweifelsfrei charakterisiert werden.⁸ Detaillierte mechanistische Untersuchungen sind im Gange.

Alle dargestellten Verbindungen sind in der Tabelle zusammengestellt.

1-Mesityl-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-5-trimethylsilylimino-4H-imidazol (4):

Das 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-dien (**1**;¹³ 3.86 g, 10 mmol) wird mit Trimethylsilylnitril (TMSCN; 1.19 g, 12 mmol) 24 h auf 100°C erhitzt. Das überschüssige TMSCN wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Hexan (20 mL) versetzt, dabei erfolgt Kristallisation. Das Produkt **4** wird durch Umkristallisation aus Hexan gereinigt.

2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-5-trimethylsilylimino-4H-thiazol (5):

Das 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-thiazabuta-1,3-dien (**2**;¹⁴ 2.85 g, 10 mmol) wird mit TMSCN (1.98 g, 20 mmol) 4 d auf 100°C erhitzt. Das überschüssige TMSCN wird abdestilliert und der Rückstand in Hexan (10 mL) aufgenommen. Beim Abkühlen auf –30°C bis –40°C erfolgt Kristallisation.

2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-5-trimethylsilylimino-4H-oxazol (6⇌7):

Zum 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-oxazabuta-1,3-dien (**3**;¹⁵ 2.69 g, 10 mmol) gibt man TMSCN (1.09 g, 11 mmol). Nach kurzer Zeit setzt eine deutliche Erwärmung der Reaktionsmischung ein. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird das überschüssige TMSCN i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Hochvak. fraktioniert.

2,2-Bis(trifluormethyl)imidazo[1,2-a]pyridin-3(2H)-trimethylsilylimin (12):

Verbindung **11**¹⁶ (2.42 g, 10 mmol) und TMSCN (1.19 g, 12 mmol) werden 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt **12** wird i. Vak. fraktionierend destilliert und anschließend aus Hexan umkristallisiert.

2,2-Bis(trifluormethyl)imidazo[2,1-b]benzothiazol-3(2H)-trimethylsilylimin (14):

Verbindung **13**¹⁶ (2.98 g, 10 mmol) wird mit TMSCN (1.19 g, 12 mmol) in Hexan (10 mL) 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das beim Abkühlen ausfallende Produkt wird aus Hexan umkristallisiert.

5-Imino-1-mesityl-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-4H-imidazol (E/Z-Isomerenpaar) (15⇌18):

Verbindung **4** (10 mmol), in Ether (20 mL) gelöst, wird mit 5%iger HCl-Lösung (20 mL) 12 h intensiv gerührt. Die Etherphase wird abgetrennt, mit Wasser (20 mL) gewaschen und getrocknet (Na₂SO₄). Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Hexan umkristallisiert.

5-Imino-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-4H-thiazol (E/Z-Isomerenpaar) (16⇌19), und N-[1-Cyano-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]benzamid (17⇌20⇌21); allgemeine Vorschrift:

Das silylierte Imin **5** bzw. **6**⇌**7** (10 mmol) werden an einer Kieselgelsäule (Schichtdicke 10 cm, Eluent: CHCl₃) chromatographiert. Das anfällende Produkt wird aus CHCl₃/Hexan umkristallisiert.

2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-5(4H)-thiazolon (22):

Das Imin **16** (3.12 g, 10 mmol) wird in Thionylchlorid (10 mL) 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in CHCl₃ (3 mL) aufgenommen und über eine Kieselgelsäule filtriert (Schichtdicke 10 cm, Eluent: CHCl₃). Anschließend wird das Produkt durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt (Laufmittel: Hexan).

N-[2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-5(4H)-thiazolylden]-acetamid (23a): Eine Lösung von **16** (3.12 g, 10 mmol) und Acetylchlorid (0.95 g, 12 mmol) wird in Ether (10 mL) 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Schichtdicke 15 cm, Eluent: CHCl₃). Die Umkristallisation erfolgt aus Hexan/CHCl₃.

N-[2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-5(4H)-thiazolylden]-methansulfonamid (23b):

Zu einer Lösung von **16** (3.12 g, 10 mmol) und Mesylchlorid (1.37 g, 12 mmol) in wasserfreiem Ether (20 mL) werden unter intensivem Rühren bei 0°C 4-Dimethylaminopyridin (20 mg) und Triethylamin (1.21 g, 12 mmol) getropft. Nach 3 d bei Raumtemperatur wird die Etherlösung mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent CHCl₃/Hexan 1:2) gereinigt und anschließend aus Hexan umkristallisiert.

[2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-5(4H)-thiazolylden]-amidophosphorsäurediethylester (23c):

Darstellung analog **24**. Nach säulenchromatographischer Abtrennung des Produkts wird i. Hochvak. destilliert.

N-Methyl-N'-[2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-5(4H)-thiazolylden]thioharnstoff (23d):

Verbindung **16** (3.12 g, 10 mmol) wird mit Methylisothiocyanat (10 mL) 4 d auf 80°C erhitzt. Das überschüssige Isothiocyanat wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert.

N-Methyl-N'-[2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-5(4H)-thiazolylden]harnstoff (23e):

Verbindung **16** (3.12 g, 10 mmol) wird mit Methylisocyanat (5 mL) 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Isocyanat wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in CHCl₃ (5 mL) gelöst und über Kieselgel filtriert (Schichtdicke 5 cm, Eluent: CHCl₃). Die Umkristallisation erfolgt aus CHCl₃/Hexan.

N-[1-Cyano-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]benzimidazole-essigsäureanhydrid (24):

Zu einer Lösung von **21** (2.96 g, 10 mmol) und Acetylchlorid (0.95 g, 12 mmol) in wasserfreiem Ether (20 mL) wird unter intensivem Rühren bei 0°C langsam Triethylamin (1.21 g, 12 mmol) getropft. Man erwärmt auf Raumtemperatur und rührt zwei weitere Stunden. Dann wird der Niederschlag abgetrennt und die Lösung zweimal mit Wasser gewaschen. Die Etherphase wird nach dem Trocknen (Na₂SO₄) eingengt. Produkt **28** wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: CHCl₃) von Nebenprodukten befreit und im Hochvakuum destilliert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Received: 1 July 1987

- (1) 2. Mitteilung: Heterocyclensynthesen mit Trimethylsilylcyanid. – 1. Mitteilung: Burger, K., Huber, E. *Chem. Ztg.* **1986**, 110, 211.
- (2) Fleming, I. *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1979, 110 ff.
- (3) Gilchrist, T.L., Storr, R.C. *Organic reactions and orbital symmetry*, Cambridge University Press, London, 2 ed. 1979, 81 ff.; Lit.-Zusammenfassung siehe dort.
- (4) Burger, K., Waßmuth, U., Huber, E., Neugebauer, D., Riede, J., Ackermann, K. *Chem. Ztg.* **1983**, 107, 271.
- (5) Burger, K., Huber, E., Schöntag, W., Ottlinger, R. *J. C. S. Chem. Commun.* **1983**, 945.
- (6) Burger, K., Partscht, H., Huber, E., Gieren, A., Hübner, T., Kaerlein, C.-P. *Chem. Ztg.* **1984**, 108, 209.
- (7) Smith, J.G., Simpson, G.E.F. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3295.
- (8) Grovenstein, E., Jr. *Angew. Chem.* **1978**, 90, 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 313.
- (9) Colvin, E.W. *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworth, London, 1981, 30 ff.; Lit.-Zusammenfassung siehe dort.
- (10) Partscht, H. *Dissertation*, Techn. Universität München, 1985.
- (11) Huber, E. *Dissertation*, Techn. Universität München, 1986.

- (9) Durig, J.R., George, W.O., Li, Y.S., Carter, R.O. *J. Mol. Struct.* **1973**, *16*, 47.
- (10) Arnold, D.E.J. et al. *J. Chem. Soc. (D)* **1981**, 1349.
- Georgiou, K., Legon, A.C. *J. Mol. Struct.* **1982**, *78*, 257.
- (11) Kabbe, J., in: *Isonitrile Chemistry*, Ugi, I. (ed.), Academic Press, New York, 1971, 93 ff.; Lit.-Zusammenfassung siehe dort.
- (12) Baldwin, J. *Further Perspectives in Organic Chemistry*, Ciba Foundation Symposium 53, Elsevier, Amsterdam, 1978, 85 ff.
- (13) Burger, K., Waßmuth, U., Penninger, S. *J. Fluorine Chem.* **1982**, *20*, 813.
- (14) Burger, K., Ottlinger, R., Albanbauer, J. *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2114.
- (15) Steglich, W., Burger, K., Dürr, M., Burgis, E. *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1488.
- (16) Hübl, D. *Dissertation*, Techn. Universität München, 1985.