

Inhalt

1,3-Thiazole	1
(bearbeitet von J. Liebscher)	
A. Herstellung	5
1. durch Ringschlußreaktionen	5
1.1. unter Aufbau von zwei Hetero,C-Bindungen	5
1.1.1. der S,C- und N,C-Bindungen	5
1.1.1.1. aus den Synthesekomponenten S—C—C—N und C	5
1.1.1.2. aus den Synthesekomponenten C—C—S und N—C	7
1.1.1.3. aus den Synthesekomponenten C—C—N und S—C	15
1.1.1.4. aus den Synthesekomponenten C—C und S—C—N	23
1.1.1.4.1. aus α -Halogen-aldehyden und Thiocarbonsäure-amiden bzw. Thioharnstoffen	24
1.1.1.4.2. aus α -Halogen-ketonen und Thiocarbonsäure-amiden	26
1.1.1.4.3. aus Ketonen, α -funktionalisierten Aldehyd- oder Keton-Derivaten und Amino-thiocarbonyl-Verbindungen	83
1.1.1.4.4. aus α -funktionalisierten Carbonsäure-Derivaten und Amino- thiocarbonyl-Verbindungen	97
1.1.1.4.5. aus α,β -ungesättigten Ketonen oder Carbonsäure-Derivaten und Amino-thiocarbonyl-Verbindungen	107
1.1.1.4.6. aus 3-Halogen-1-alkenen oder -1-alkinen und Amino-thiocarbonyl- Verbindungen	107
1.1.1.4.7. aus Thiocyanaten oder Isothiocyanaten	108
1.1.2. der S,C-Bindung (aus den Synthesekomponenten C—C—N—C und S)	110
1.1.3. der N,C-Bindungen (aus den Synthesekomponenten C—C—S—C und N) . .	118
1.2. unter Aufbau einer Hetero,C-Bindung	119
1.2.1. einer S,C-Bindung	119
1.2.1.1. aus der Synthesekomponente C—C—N—C—S	119
1.2.1.2. aus der Synthesekomponente C—N—C—C—S	129
1.2.1.3. aus den Synthesekomponenten C—N—C—S und C	131
1.2.1.4. aus den Synthesekomponenten C—N—C und S—C	145
1.2.2. einer N,C-Bindung	152
1.2.2.1. aus der Synthesekomponente C—C—S—C—N	152
1.2.2.2. aus der Synthesekomponente C—S—C—C—N	165
1.2.2.3. aus den Synthesekomponenten N—C und C—S—C	167
1.2.2.4. aus den Synthesekomponenten C—S—C—N und C	168
1.3. bei vorgegebenen Hetero,C-Bindungen	169
2. durch Ringumwandlungsreaktionen	172
2.1. eines n-gliedrigen Heterocyclus	172
2.1.1. von Hetarenen außer 1,3-Thiazolen bzw. 1,3-Thiazolium-Salzen	172
2.2. eines n-gliedrigen Carbocyclus	182
3. durch Aromatisierung	182
4. durch Ringverengung bzw. -erweiterung	198
4.1. durch Ringverengung	198
4.2. durch Ringerweiterung	201
4.2.1. eines n-gliedrigen Heterocyclus	201
4.2.2. eines n-gliedrigen Carbocyclus	206
5. aus anderen 1,3-Thiazolen unter Erhalt des 1,3-Thiazol-Rings	206
5.1. durch Oxidation	206

5.2. durch Bildung von Onium-Salzen und ihren Deprotonierungsprodukten	208
5.3. durch Abspaltung von Substituenten	217
5.3.1. von heterofunktionellen Gruppen	217
5.3.2. von carbofunktionellen Gruppen	227
5.3.3. von Metall-Atomen	229
5.3.4. vom N-Atom einschließlich der Ringöffnung von kondensierten N-verbrückten 1,3-Thiazolen	230
5.4. durch Einführung von Substituenten	236
5.4.1. von heterofunktionellen Gruppen	236
5.4.2. von carbofunktionellen Gruppen	253
5.4.3. von Metall-Atomen	268
5.5. durch Austausch von Substituenten	270
5.5.1. von heterofunktionellen Gruppen	270
5.5.2. von carbofunktionellen Gruppen	303
5.5.3. von Metall-Atomen	304
5.6. durch Abwandlung von Substituenten	309
5.7. durch Anellierung an das vorgegebene Ringsystem	320
5.8. durch Umlagerung von Substituenten	324
B. Umwandlung	325
1. durch Ringöffnung unter Erhalt der Oxidationsstufe	325
2. durch Oxidation	330
2.1. unter Ringerhalt	330
2.2. unter Ringöffnung	332
3. durch Reduktion	334
3.1. unter Ringerhalt	334
3.2. unter Ringöffnung	336
4. durch Umwandlung in andere Heterocyclen	338
4.1. unter Erhalt der Ringgröße	338
4.2. unter Ringverengung	345
4.3. unter Ringerweiterung	345
5. durch Addition	348
5.1. von heterofunktionellen Gruppen	348
5.2. von carbofunktionellen Gruppen	351
6. durch Kondensation	357
7. durch spezielle Reaktionen	361
1H-Pyrazole	399
(bearbeitet von K. Kirschke)	
A. Herstellung	408
1. durch Ringschlußreaktionen	408
1.1. unter Aufbau einer N,N- und einer N,C-Bindung	408
1.2. unter Aufbau der N,N-Bindung	409
1.3. unter Aufbau von zwei N,C-Bindungen (aus den Synthesekomponenten N—N und C—C—C)	410
1.3.1. aus Halogen-alkenen, Hydroxy-alkenen, Hydroxy-alkinen, Halogen-, Hydroxy- bzw. Amino-carbonyl-Verbindungen und Hydrazinen	410
1.3.2. aus Nitro-alkanen oder 1-Nitro-1-alkenen mit Hydrazinen	412
1.3.3. aus O,O-Acetalen von 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen und Hydrazinen	413
1.3.4. aus 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen und Hydrazinen	417
1.3.4.1. aus Malondialdehyd und Derivaten	417
1.3.4.2. aus 3-Oxo-alkanalen	418
1.3.4.3. aus 1,3-Diketonen	420
1.3.5. aus 3-Oxo-alkansäure-Derivaten und Hydrazinen	433
1.3.6. aus 3-Oxo-alkansäure-nitrilen und Hydrazinen	439
1.3.7. aus Malonsäure-Derivaten (-diestern, -diamiden) und Hydrazinen	445
1.3.8. aus Malonsäure-nitril-Derivaten und Hydrazinen	447

1.3.9. aus Malonsäure-dinitrilen unter Reaktion beider Cyan-Gruppen mit Hydrazinen	449
1.3.10. aus 3-Oxo-1-alkenen und Hydrazinen	450
1.3.11. aus Alkansäure-Derivaten und Hydrazinen	459
1.3.12. aus 2-Alkensäure-nitrilen und Hydrazinen	464
1.3.13. aus 3-Oxo-1-alkinen und Hydrazinen	472
1.3.14. aus 2-Alkinsäure-Derivaten und Hydrazinen	474
1.3.15. aus 2-Alkinsäure-nitrilen und Hydrazinen	476
1.3.16. aus 1,3-Alkadienen, 1-Alken-3-inen oder 1,3-Alkadiinen mit Hydrazinen	477
1.3.17. aus CH-aciden Verbindungen und Diazonium-Salzen oder 4-Methylbenzolsulfonylazid	479
1.4. unter Aufbau einer N,C-Bindung	480
1.4.1. aus der Synthesekomponente C—C—C—N—N	480
1.4.1.1. aus Hydrazonen von 1,3-Alkandionen	480
1.4.1.2. aus Hydrazino- und Hydrazono-Derivaten von Carbonsäuren und Carbonsäure-nitrilen	484
1.4.1.3. aus Carbonsäure-hydraziden	488
1.4.1.4. aus Azinen	489
1.4.1.5. aus 1-Diazo-2-alkenen	491
1.4.1.6. aus speziellen Verbindungen	493
1.4.2. aus den Synthesekomponenten N—N—C—C und C	494
1.4.2.1. aus Hydrazonen bzw. Azinen durch Vilsmeier-Haack-Reaktion	494
1.4.2.2. aus Hydrazonen und Carbonsäure- bzw. Kohlensäure-Derivaten	495
1.4.2.3. aus speziellen Verbindungen	498
1.4.3. aus den Synthesekomponenten N—N—C und C—C	499
1.4.3.1. aus Diazo-Verbindungen durch 1,3-dipolare Cycloaddition	499
1.4.3.1.1. aus Diazo-alkanen	499
1.4.3.1.2. aus 2-Diazo-carbonyl-Verbindungen	506
1.4.3.1.3. aus 2-Diazo-alkansäure-estern und Derivaten	508
1.4.3.2. aus Nitrilimininen	512
1.4.3.3. aus Triacyl-hydrazinen, Carbonsäure-fluorid-hydrazoniden, Hydrazonen bzw. N-Nitro-aminen	514
1.4.4. aus den Synthesekomponenten N—N—C, C und C	517
1.5. unter Aufbau mindestens einer C,C-Bindung	518
1.5.1. aus der Synthesekomponente C—N—N—C—C	518
1.5.2. aus den Synthesekomponenten C—N—N—C und C	521
2. durch Ringumwandlung	521
2.1. eines 5gliedrigen Heterocyclus	521
2.1.1. von Furanen	521
2.1.2. von 1,3-Dioxolanen	525
2.1.3. von Thiophenen, 1,2-Dithiolen bzw. 1,3-Dithiolen	525
2.1.4. von Pyrrolen	526
2.1.5. von 1H-Pyrazolen (durch Boulton-Katritzky-Umlagerung)	527
2.1.6. von Imidazolen	527
2.1.7. von 1,2,3-Triazolen	528
2.1.8. von 1,2,4-Triazolen	528
2.1.9. von Tetrazolen	529
2.1.10. von 1,2-Oxazolen	529
2.1.11. von 1,3-Oxazolen	531
2.1.12. von 1,2,3-Oxadiazolium-5-olaten (Sydnonen)	532
2.1.13. von 1,2,4- bzw. 1,3,4-Oxadiazolen	534
2.1.14. von 1,2- bzw. 1,3-Thiazolen	535
2.2. eines 5gliedrigen Carbocyclus	536
3. durch Aromatisierung	536
3.1. durch Reduktion	536
3.2. durch Dehydrierung	539

3.3. durch Eliminierung	543
3.4. durch Umlagerung	549
4. durch Ringverengung bzw. -erweiterung	552
4.1. durch Ringverengung	552
4.1.1. eines 6gliedrigen Heterocyclus	552
4.1.1.1. von Pyranen bzw. Benzopyranen	552
4.1.1.2. von 1,3-Dioxanen	554
4.1.1.3. von 1,3- bzw. 1,4-Thiazinen	555
4.1.1.4. von Pyridinen	555
4.1.1.5. von 1,3-Oxazinen	556
4.1.1.6. von 1,4-Thiazinen	557
4.1.1.7. von Pyridinen	557
4.1.1.8. von Pyrimidinen	559
4.1.1.9. von Pyrazinen	561
4.1.1.10. von 1,2,5-Oxazinen	561
4.1.1.11. von Thiadiazinen bzw. Selenadiazinen	562
4.1.1.12. von Triazinen	564
4.1.1.13. von Tetrazinen	564
4.1.2. eines 7gliedrigen Heterocyclus	565
4.1.3. eines 8gliedrigen Heterocyclus	567
4.1.4. eines heterocyclischen Bi- und Polycyclus	567
4.2. durch Ringerweiterung	567
4.2.1. eines 3gliedrigen Heterocyclus	567
4.2.1.1. von Oxiranen	567
4.2.1.2. von Aziridinen bzw. 3H-Azirinen	568
4.2.1.3. von Diaziridinen von Diazirinen	568
4.2.1.4. von Thiiren-1,1-dioxiden	569
4.2.2. eines 4gliedrigen Heterocyclus	569
4.2.2.1. von Oxetanen	569
4.2.2.2. von 1,2-Diazetidinen	569
4.2.2.3. von Thiet-1,1-dioxiden	569
4.2.2.4. von 1,3-Dithietanen	570
4.2.3. eines 3gliedrigen Carbocyclus	570
4.2.4. eines 4gliedrigen Carbocyclus	571
5. aus anderen 1H-Pyrazolen unter Erhalt des Ringsystems	571
5.1. durch Bildung von N-Oxiden	571
5.2. durch Bildung von Pyrazolium-Verbindungen	572
5.3. durch Abspaltung von Substituenten	576
5.3.1. von heterofunktionellen Gruppen	576
5.3.2. von carbofunktionellen Gruppen	578
5.4. durch Einführung von Substituenten	580
5.4.1. von heterofunktionellen Gruppen	580
5.4.1.1. eines Deuterio-Atoms	580
5.4.1.2. eines Halogen-Atoms	582
5.4.1.2.1. eines Chlor- bzw. Brom-Atoms	583
5.4.1.2.2. eines Iod-Atoms	586
5.4.1.3. einer Sauerstoff-Funktion	587
5.4.1.4. einer Schwefel- und Selen-Funktion	588
5.4.1.5. einer Stickstoff-Funktion	591
5.4.1.5.1. einer Nitro-Gruppe	591
5.4.1.5.2. einer Nitroso-Gruppe	596
5.4.1.5.3. einer Diazoniono- oder Azo-Gruppe	597
5.4.1.5.4. einer Amino-Gruppe durch „cine“-Substitution	598
5.4.1.5.5. durch sonstige Methoden	599
5.4.1.6. einer Phosphor-Funktion	600
5.4.1.7. einer Bor-Funktion	601

5.4.1.8. einer Silizium-Funktion	601
5.4.2. von carbofunktionellen Gruppen	602
5.4.2.1. unter Knüpfung der C—N-Bindung	602
5.4.2.1.1. einer Alkyl-Gruppe	602
5.4.2.1.2. einer (1-Hetero-alkyl)-Gruppe	606
5.4.2.1.3. durch Michael-Addition	608
5.4.2.1.4. einer Aryl- bzw. Hetaryl-Gruppe	610
5.4.2.1.5. einer Acyl-Gruppe	613
5.4.2.2. unter Knüpfung einer C—C-Bindung	618
5.4.3. von Metall-Atomen	627
5.5. durch Austausch von Substituenten	628
5.5.1. von heterofunktionellen Gruppen	628
5.5.1.1. eines Halogen-Atoms	628
5.5.1.2. einer O-Funktion	638
5.5.1.3. einer Schwefel- oder Selen-Funktion	641
5.5.1.4. einer Stickstoff-Funktion	642
5.5.1.5. einer P-Funktion	646
5.5.2. von Metall-Atomen	646
5.5.3. von carbofunktionellen Gruppen	649
5.6. durch Abwandlung von Substituenten	650
5.6.1. von heterofunktionellen Gruppen	650
5.6.2. von carbofunktionellen Gruppen	653
5.7. durch Anellierung an das vorgegebene Ringsystem	656
5.7.1. von 5gliedrigen Heterocyclen	656
5.7.1.1. 6H-<Furo[2,3-c]pyrazole> und 6H-<Thieno[2,3-c]pyrazole>	656
5.7.1.2. Pyrrolo[1,2-b]pyrazole	657
5.7.1.3. Pyrrolo[2,3-c]pyrazole	658
5.7.1.4. Pyrrolo[3,2-c]pyrazole	659
5.7.1.5. Pyrrolo[3,4-c]pyrazole	659
5.7.1.6. Pyrazolo[4,3-d]oxazole	659
5.7.1.7. Pyrazolo[5,1-b]-1,3-oxazole	659
5.7.1.8. Pyrazolo[3,4-d]-1,3-thiazole	660
5.7.1.9. Pyrazolo[5,1-b]-1,3-thiazole	660
5.7.1.10. Pyrazolo[3,4-d]-1,3-thiazole	660
5.7.1.11. Pyrazolo[1,2-a]pyrazole	661
5.7.1.12. Pyrazolo[3,4-c]pyrazole	661
5.7.1.13. Pyrazolo[4,3-c]pyrazole	661
5.7.1.14. Imidazo[1,2-b]pyrazol	662
5.7.1.15. Imidazo[1,5-b]pyrazole	662
5.7.1.16. Imidazo[4,5-c]pyrazole	663
5.7.1.17. Pyrazolo[5,1-b]-1,3,4-oxadiazole	663
5.7.1.18. Pyrazolo[3,4-c]-1,2,5-thiadiazole und -1,2,5-selenadiazole	663
5.7.1.19. Pyrazolo[3,4-d]-[1,2,3]-triazole und Pyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole	664
5.7.1.20. Pyrazolo[5,1-c]-1,2,4-triazole	664
5.7.1.21. Pyrazolo[1,2-a]-1,2,4-triazole	665
5.7.1.22. Pyrazolo[3,4-d]-1,2,3-triazole	665
5.7.1.23. Pyrazolo[1,5-d]tetrazole	666
5.7.2. von 6gliedrigen Heterocyclen	666
5.7.2.1. Pyrano[2,3-c]pyrazole und ihre Benzo-Derivate	666
5.7.2.2. Pyrano[3,4-c]pyrazole	667
5.7.2.3. Pyrano[4,3-c]pyrazole und ihre Benzo-Derivate	668
5.7.2.4. Thiino[2,3-c]pyrazole und ihre Benzo-Derivate	669
5.7.2.5. Pyrazolo[1,5-a]pyridine und ihre Benzo-Derivate	669
5.7.2.6. Pyrido[2,3-c]pyrazole und ihre Benzo-Derivate	670
5.7.2.7. Pyrido[3,4-c]pyrazole und ihre Benzo-Derivate	673
5.7.2.8. Pyrido[3,2-c]pyrazole und ihre Benzo-Derivate	673

5.7.2.9. Pyrido[4,3-c]pyrazole und ihre Benzo-Derivate	674
5.7.2.10. Pyrazolo[1,5-c]-1,3-oxazine	676
5.7.2.11. Pyrazolo[3,4-d]-1,3-oxazine und Pyrazolo[3,4-d]-1,3-thiazine	676
5.7.2.12. Pyrazolo[3,4-e]-1,3-oxazine	677
5.7.2.13. Pyrazolo[4,3-d]-1,3-oxazine	677
5.7.2.14. Pyrazolo[5,1-c]-1,4-oxazine	677
5.7.2.15. Pyrazolo[4,3-b]-1,4-oxazine bzw. -1,4-thiazine	678
5.7.2.16. Pyrazolo[1,2-a]pyridazine	678
5.7.2.17. Pyrazolo[3,4-d]pyridazine	678
5.7.2.18. Pyrazolo[4,3-c]pyridazine	680
5.7.2.19. Pyrazolo[1,5-a]pyrimidine	680
5.7.2.20. Pyrazolo[3,4-d]pyrimidine	684
5.7.2.21. Pyrazolo[4,3-d]pyrimidine	686
5.7.2.22. Pyrazolo[3,4-b]pyrazine	688
5.7.2.23. Pyrazolo[4,3-c]-1,2,5-oxadiazine	689
5.7.2.24. Pyrazolo[3,4-e]-1,4,2-dithiazine	689
5.7.2.25. Pyrazolo[3,4-d]-1,2,3-triazine	689
5.7.2.26. Pyrazolo[4,3-d]-1,2,3-triazine	690
5.7.2.27. Pyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazine	690
5.7.2.28. Pyrazolo[1,5-d]-1,2,4-triazine	690
5.7.2.29. Pyrazolo[3,4-e]-1,2,4-triazine	691
5.7.2.30. Pyrazolo[5,1-c]-1,2,4-triazine und Pyrazolo[5,1-f]-1,2,4-triazine	691
5.7.2.31. Pyrazol[1,5-a]-1,3,5-triazine	692
5.7.2.32. Pyrazolo[5,1-d]-1,2,3,5-tetrazine	694
5.7.2.33. Pyrazoborazole und ähnliche Strukturen	695
5.7.3. von heterocyclischen 7- bis 9-Ringen	696
5.7.4. von makrocyclischen Systemen	699
5.7.5. von Carbocyclen	701
5.8. durch Umlagerung von Substituenten	701
5.8.1. von heterofunktionellen Substituenten	701
5.8.2. von carbofunktionellen Substituenten	703
B. Umwandlungen	704
1. durch Ringöffnung unter Erhalt der Oxidationsstufe	704
2. durch Oxidationsreaktionen	705
2.1. unter Ringerhalt	705
2.2. unter Ringöffnung	708
3. durch Reduktionsreaktionen	709
4. durch Umwandlung in andere Heterocyclen	710
4.1. unter Erhalt der Ringgröße	710
4.2. unter Ringerweiterung	710
Indazole (Benzopyrazole)	764
(bearbeitet von W. Stadlbauer)	
A. Herstellung	770
1. durch Ringschlußreaktionen	770
1.1. aus Arenen	770
1.1.1. aus 1,2-difunktionellen Arenen	770
1.1.1.1. aus der Synthesekomponente N-Aren-C—N	770
1.1.1.1.1. aus Azido-arenen durch Thermo- bzw. Photolyse	771
1.1.1.1.2. aus 2-(1-Amino-alkyl)-1-nitro-, 2-(1-Imino-alkyl)-1-nitro- bzw. 2-Cyan-1-nitro-arenen	774
1.1.1.1.3. aus 2-Amino-benzonitrilen bzw. 2-Amino-1-(1-hydroximino)- benzolen	776
1.1.1.2. aus der Synthesekomponente C-Aren-N—N	777
1.1.1.2.1. aus 2-Carboxy-1-hydrazino- bzw. 2-Acyl-1-hydrazino-benzolen	777
1.1.1.2.2. aus 2-Alkyl- bzw. 2-Acyl-azobenzolen	778

1.1.1.3. aus den Synthesekomponenten C-Aren-N und N	779
1.1.1.3.1. aus 2-Alkyl-anilinen durch Diazotierung oder Nitrosierung	779
1.1.1.3.2. aus ortho-substituierten Anilinen über Diazonium-Salze durch reduktive Cyclisierung	783
1.1.1.3.3. aus Anilinen bzw. Azido-arenen durch nukleophilen Austausch von Amin- oder Azid-Funktionen durch Hydrazine und anschließender Cyclisierung	784
1.1.1.3.4. aus 2-Acyl-1-nitro-arenen mit Aminen	785
1.1.2. aus monofunktionellen Arenen	786
1.1.2.1. aus der Synthesekomponente Aren-C—N—N	786
1.1.2.1.1. aus 2-(1-Hydrazono-alkyl)-1-nitro-arenen	786
1.1.2.1.2. aus 2-Halogen-1-(1-hydrazono-alkyl)-benzolen bzw. 2-Chlor-benzoesäure-hydraziden	786
1.1.2.1.3. aus (1-Hydrazono-alkyl)-arenen bzw. Benzoessäure-hydraziden ohne ortho-Substituenten	787
1.1.2.2. aus der Synthesekomponente C—N—N-Aren	790
1.1.2.2.1. aus (2-Alkyliden-hydrazino)-arenen	790
1.1.2.2.2. durch Umlagerung von Carbamidsäure-aziden	790
1.1.2.2.3. durch Umlagerung von Phenylhydrazonen	792
1.1.2.3. aus den Synthesekomponenten N—N-Aren und C	792
1.1.2.3.1. aus Phenyl-hydrazin mit Kohlensäure-Derivaten	792
1.1.2.3.2. aus Azobenzol mit C-1-Bausteinen	793
1.1.2.3.3. aus 2-Diazo-1-oxo-1,2-dihydro-naphthalin (o-Chinondiaziden) mit Ketenen	795
1.1.2.4. aus den Synthesekomponenten Aren-C + N—N	796
1.1.2.4.1. aus Hydrazin mit 2-substituierten 1-Acyl-arenen bzw. Benzoessäure-Derivaten	796
1.1.2.4.2. aus 2-Acyl-1-oxo-cyclohexanen mit Hydrazinen	797
1.1.2.4.3. aus 1,8-Dehydro-naphthalin mit Dialkoxycarbonyl-diazenen	797
1.1.3. aus Arenen und Cyclohexadienen (aus den Synthesekomponenten Aren bzw. Cyclohexadien und C—N—N)	798
1.1.3.1. aus Cyclohexandionen und (2-Alkyl-hydrazonomethyl)-arenen	798
1.1.3.2. aus Sydnonen und Benzochinonen	798
1.1.3.3. aus Diazo-alkanen und Benzochinonen	798
1.1.3.4. aus Diazo-alkanen und Arinen	799
1.2. aus Hetarenen	799
1.2.1. aus 4,5-difunktionellen Pyrazolen	800
1.2.2. aus 4-monofunktionellen Pyrazolen	800
2. durch Ringumwandlungsreaktionen	801
2.1. eines 5gliedrigen Heterocyclus	801
2.1.1. von Indolen	801
2.1.2. von 1,2-Oxazolen bzw. 1,2,4-Oxadiazolen	803
3. durch Aromatisierung	805
3.1. eines 5gliedrigen Heterocyclus	806
3.2. eines 6gliedrigen Carbocyclus	806
4. durch Ringverengung und Ringerweiterung	808
4.1. durch Ringverengung	808
4.1.1. eines Heterocyclus	808
4.1.1.1. eines 6gliedrigen Heterocyclus	808
4.1.1.2. eines 7gliedrigen Heterocyclus	809
4.1.2. eines 7gliedrigen Carbocyclus	810
4.2. durch Ringerweiterung	810
5. aus anderen Indazolen unter Erhalt des Ring-Systems	812
5.1. durch Oxidation	812
5.2. durch Bildung von Onium-Salzen	812
5.3. durch Abspaltung von Substituenten	814

5.3.1. von heterofunktionellen Gruppen	814
5.3.1.1. eines Halogen-Atoms	814
5.3.1.2. einer Hydroxy-Funktion	814
5.3.1.3. einer Amino- und Diazo-Gruppe	815
5.3.2. von carbofunktionellen Gruppen	815
5.3.2.1. einer Alkyl- bzw. Aryl-Gruppe	815
5.3.2.2. einer Acyl-Gruppe	816
5.3.2.3. einer Carboxy-Gruppe	817
5.4. durch Einführung von Substituenten	817
5.4.1. von heterofunktionellen Gruppen	817
5.4.1.1. eines Halogen-Atoms	818
5.4.1.2. einer Nitro-Gruppe	818
5.4.1.3. einer Sulfo-Gruppe	820
5.4.1.4. einer Amino- bzw. Hydroxy-Gruppe	821
5.4.1.5. einer Azo-Gruppe	822
5.4.1.6. einer Phosphor-Gruppe	823
5.4.2. von carbofunktionellen Gruppen	823
5.4.2.1. einer Alkyl-Gruppe	823
5.4.2.2. einer Glykosyl-Funktion	826
5.4.2.3. einer (1-Hydroxy-alkyl)-Gruppe	828
5.4.2.4. einer Alkyl- bzw. Alkenyl-Gruppe	828
5.4.2.5. einer Aryl-Gruppe	831
5.4.2.6. einer Acyl- bzw. Carboxy-Gruppe	832
5.4.3. von Metall-Atomen	835
5.5. durch Austausch von Substituenten	837
5.5.1. von heterofunktionellen Gruppen	837
5.5.1.1. einer Amino- und Diazo-Gruppe	837
5.5.1.2. einer Hydroxy-Gruppe	838
5.5.1.3. eines Halogen-Atoms	839
5.5.2. von Metall-Atomen	839
5.5.2.1. Acylierung und Alkylierung von Silber-Salzen	839
5.5.2.2. Glykosylierung von 1-Trimethylsilyl-1H-indazolen	840
5.6. durch Abwandlung von Substituenten	841
5.6.1. einer Carbonyl-Gruppe	841
5.6.2. einer Hydroxy-Gruppe	841
5.6.3. einer Amino-Gruppe	842
5.6.4. durch Photoreaktionen	843
5.7. durch Anellierung	843
5.7.1. an den Heterocyclus	843
5.7.1.1. von Fünfring-Systemen	843
5.7.1.2. von Sechsring-Systemen	846
5.7.1.3. von Siebenring-Systemen	848
5.7.2. an den Carbocyclus	849
5.8. durch Umlagerung von Substituenten	850
B. Umwandlungen	851
1. durch Ringöffnung unter Erhalt der Oxidationsstufe	851
2. durch Oxidationsreaktionen	852
2.1. unter Ringerhalt	852
2.2. unter Ringöffnung	853
3. durch Reduktionsreaktionen	853
3.1. unter Ringerhalt	853
3.2. unter Ringöffnung	853
3.3. unter Ringkontraktion und Umlagerung	853
4. durch Umwandlung in andere Heterocyclus	854
4.1. unter Erhalt der Ringgröße	854
4.2. unter Ringerweiterung	854

5. durch Additionsreaktionen	855
6. durch Hydrolyse	856
1,3-Benzothiazole	865
(bearbeitet von R. Schubart, H. Kropf und G. Wöhrle)	
A. Herstellung	869
1. durch Cyclisierungsreaktionen	869
1.1. unter Aufbau des 1,3-Thiazol-Ringes	869
1.1.1. durch intramolekulare Cyclisierung	869
1.1.1.1. aus der Synthesekomponente S-Aren-(bzw. -Hetaren)-N—C	869
1.1.1.1.1. aus o-Benzylidenamino-arenthiolen	869
1.1.1.1.2. aus o-Acylamino-aren(bzw. -hetaren)thiolen sowie ihrer S-Alkyl-, S-Acyl-, S-Sulfonyl-Derivaten	869
1.1.1.1.3. aus Bis-[o-alkylidenamino(bzw. o-acylamino)-aryl]-disulfanen	871
1.1.1.2. aus der Synthesekomponente C—S-Aren-(bzw. -Hetaren)-N	871
1.1.1.2.1. aus o-Amino-aryl(bzw. -hetaryl)thiocyanaten	871
1.1.1.2.2. aus o-Nitro-aryl(bzw. -hetaryl)thiocyanaten	871
1.1.1.2.3. aus o-Amino-(bzw. Acylamino)-(amino-imino-methylthio) (bzw. amino-thiocarbonylthio)-arenen (bzw. -hetarenen)	872
1.1.1.2.4. aus o-Acylthio-nitro-arenen bzw. -hetarenen	873
1.1.1.2.5. aus o-Nitro-(2-oxo-alkylthio)-arenen bzw. -hetarenen über Areno- (bzw. Hetareno)-1,3-thiazol-3-oxide	873
1.1.1.3. aus der Synthesekomponente S—C—N-Aren- (bzw. -Hetaren)-X	874
1.1.1.3.1. aus o-Halogen-aryl(bzw. -hetaryl)isothiocyanaten	874
1.1.1.3.2. aus [o-Halogen-aryl(bzw. -hetaryl)]-thioharnstoff-Derivaten	874
1.1.1.3.3. aus o-Halogen-thioureido-arenen bzw. -hetarenen	875
1.1.1.4. aus der Synthesekomponente N—C—S-Aren-(bzw. -Hetaren)-X [aus S-(o-Hydroxy-aryl)-isothiuronium-chloriden]	875
1.1.1.5. aus der Synthesekomponente S—C—N-Aren-(bzw. -Hetaren)-H	876
1.1.1.5.1. aus N-Aryl(bzw. Hetaryl)-thioharnstoff-Derivaten	876
1.1.1.5.2. aus S-Chlor-thiokohlensäure-aryl(bzw. -hetaryl)imid-chloriden	879
1.1.1.5.3. aus 5-Arylimino-4,5-dihydro-1,2,3,4-thiatriazolen	879
1.1.1.5.4. aus Thiocarbonsäure-aryl(bzw. -hetaryl)amiden	880
1.1.1.6. aus der Synthesekomponente S-Aren(bzw. -Hetaren)-C—N unter Umlagerung [aus o-Mercapto-(1-hydroximino-alkyl)-arenen]	880
1.1.1.7. aus der Synthesekomponente S—C—N—N-Aren(bzw. -Hetaren) aus {aus Thiokohlensäure-amid-2-[o-chlor-aryl (bzw. hetaryl)- hydraziden]}	881
1.1.2. durch [4 + 1]-Cyclisierung	881
1.1.2.1. aus den Synthesekomponenten S-Aren-(bzw. -Hetaren)-N + C	881
1.1.2.1.1. aus o-Amino-aren(bzw. -hetaren)thiolen und Kohlensäure- Derivaten	881
1.1.2.1.2. aus o-Amino-aren(bzw. -hetaren)thiolen und Orthocarbonsäure- Derivaten	886
1.1.2.1.3. aus o-Amino-aren(bzw. -hetaren)thiolen und Carbonsäuren bzw. Carbonsäure-Derivaten	889
1.1.2.1.3.1. und Carbonsäuren	889
1.1.2.1.3.2. und Carbonsäure-halogeniden	892
1.1.2.1.3.3. und Carbonsäure-anhydriden	895
1.1.2.1.3.4. und Carbonsäure-estern einschließlich Lactonen	896
1.1.2.1.3.5. und Carbonsäure-amiden	897
1.1.2.1.3.6. und Dithiocarbonsäure-alkylestern	897
1.1.2.1.3.7. und Carbonsäure-chlorid-imiden einschließlich Carbonsäure- chlorid-imidium-Salzen	898
1.1.2.1.3.8. und Carbonsäure-Carbonsäure-imid-Anhydriden	899

1.1.2.1.3.9. und Carbonsäure-ester-imiden einschließlich Oxazolinium- sowie 1,3-Oxazinylium-Salzen	899
1.1.2.1.3.10. und Thiocarbonsäure-imid-Derivaten	900
1.1.2.1.3.11. und Carbonsäure-nitrilen	901
1.1.2.1.4. aus o-Amino-aren(bzw. -hetaren)thiolen und 1,1'-di-hetero- substituierten 1-Alkenen (Keten-Derivaten)	902
1.1.2.1.5. aus o-Amino-aren(bzw. -hetaren)thiolen sowie Bis-[o-amino-aryl]- disulfanen und Aldehyden	902
1.1.2.1.6. aus o-Amino-arenthiolen unter C,C-Spaltung in der C-Komponente	905
1.1.2.1.6.1. und Ketonen	905
1.1.2.1.6.2. und Benzyliden-malonsäure-diethylestern	905
1.1.2.1.6.3. und Tris-[tert.-butylthio]-cyclopropenium-perchlorat	906
1.1.2.2. aus den Synthesekomponenten C—N-Aren-(bzw. -Hetaren) + S	906
1.1.2.2.1. aus Kohlensäure-arylimid-dichloriden und Schwefel	906
1.1.2.2.2. aus o-Acylamino-hydroxy-hetarenen und Phosphor(V)-sulfid	906
1.1.2.2.3. aus α ,N-Diaryl-nitronen mit Benzol-thiophosphonsäure-dichlorid	908
1.1.2.2.4. aus Methylamino-arenen und Schwefel	908
1.1.3. durch [3 + 2]-Cyclisierung	908
1.1.3.1. aus den Synthesekomponenten N-Aren-(bzw. -Hetaren)-X + C—S	908
1.1.3.1.1. aus o-Amino-halogen-arenen (bzw. -hetarenen)	908
1.1.3.1.1.1. und Thiokohlensäure-Derivaten	908
1.1.3.1.1.2. und Thiocarbonsäure-Derivaten	911
1.1.3.1.2. aus o-Amino-methylthio-hetarenen und Thiokohlensäure- Derivaten	913
1.1.3.1.3. aus o-Amino-nitro-arenen	914
1.1.3.1.4. aus o-Halogen-nitro-arenen	914
1.1.3.1.4.1. und Natriumhydrogensulfid/Kohlenstoffdisulfid	914
1.1.3.1.4.2. und Thiolen	914
1.1.3.2. aus den Synthesekomponenten N-Aren-(bzw. -Hetaren)-H + C—S	916
1.1.3.3. aus den Synthesekomponenten X-Aren-(Hetaren)-Y + S—C—N	918
1.1.4. durch [3 + 1 + 1]-Cyclisierung	918
1.1.4.1. aus den Synthesekomponenten N-Aren-(bzw. -Hetaren)-X + S + C	918
1.1.4.1.1. aus o-Amino-hydroxy-hetarenen mit Phosphor(V)-sulfid und Acyl-halogeniden	918
1.1.4.1.2. aus o-Chlor-nitro-arenen mit Natriumsulfid und Kohlensäure- bzw. Carbonsäure-Derivaten	919
1.1.4.2. aus den Synthesekomponenten N-Aren-(bzw. -Hetaren)-H + S + C	919
1.1.4.2.1. aus Anilinen mit Schwefel/Dimethylformamid	919
1.1.4.2.2. aus Anilinen mit Schwefel/Methyl-pyridinen	919
1.1.4.2.3. aus Anilinen mit Dichlordisulfan/Ameisensäure	919
1.2. unter Aufbau eines 6gliedrigen Hetaren-Ringes	920
1.2.1. von Pyrido-1,3-thiazolen	920
1.2.2. von Pyridazino-1,3-thiazolen	922
1.2.3. von Pyrimido-1,3-thiazolen	923
1.3. unter Aufbau des 1,3-Thiazol- und des Aren- bzw. Hetaren-Ringes	925
2. durch Ringumwandlungsreaktionen	926
2.1. aus Hetareno-1,3-oxazolen	926
2.2. aus Areno- und Hetareno-1,3-thiazolen	926
3. durch Aromatisierung	927
3.1. des 5gliedrigen Heterocyclus	927
3.1.1. durch Dehydrierung von 2,3-Dihydro-areno-1,3-thiazolen	927
3.1.2. durch Eliminierungsreaktionen	928
3.1.2.1. aus 2,2-disubstituierten 2,3-Dihydro-1,3-benzothiazolen	928
3.1.2.2. aus 2,2,3-trisubstituierten 2,3-Dihydro-areno- bzw. 2,3-Dihydro- hetareno-1,3-thiazolen	929

3.2. des 6gliedrigen Carbocyclus	931
4. durch Ringtransformation	932
4.1. von 1,4-Benzothiazin-Derivaten	932
4.2. von 2H-1,2,4-Benzothiadiazin-Derivaten	933
4.3. von 1,4-Benzothiazepin-Derivaten	934
4.4. von Dibenzo-1,6,3,8-dithiadiazecinen	935
5. aus anderen Areno- bzw. Hetareno-1,3-thiazolen unter Erhalt des Systems	935
5.1. durch Reaktionen am N-Atom	935
5.1.1. durch Protonierung	935
5.1.2. durch Quaternisierung	936
5.1.2.1. unter Bildung offenkettiger 3-Alkyl-<areno-1,3-thiazolium>-Salzen	936
5.1.2.1.1. mit Alkylididen	936
5.1.2.1.2. mit Alkylbromiden	938
5.1.2.1.3. mit Dialkylsulfaten	938
5.1.2.1.4. mit Trifluormethansulfonsäure-methylester	940
5.1.2.1.5. mit 4-Methyl-benzolsulfonsäure-alkylestern	941
5.1.2.1.6. mit sonstigen Alkylierungsmitteln	942
5.1.2.2. unter Bildung cyclischer 3-Organo-areno-1,3-thiazolium-Salze	942
5.1.2.2.1. durch intramolekulare Cyclisierung	942
5.1.2.2.2. durch intermolekulare Cyclisierung	944
5.1.3. durch Oxygenierung	947
5.1.4. durch Aminierung	948
5.1.5. durch Deoxygenierung	949
5.2. durch Reaktionen am C-Atom	951
5.2.1. unter Ersatz eines H-Atoms	951
5.2.1.1. durch ein Deutero-Atom	951
5.2.1.2. durch ein Metall-Atom	951
5.2.1.3. durch ein C-Atom	952
5.2.1.3.1. durch eine Carboxy-Gruppe (oder analoger Gruppe)	952
5.2.1.3.2. durch eine Acyl-Gruppe	953
5.2.1.3.3. durch eine 1-Halogen-1-alkenyl-Gruppe	955
5.2.1.3.4. durch eine 1-Hydroxy-alkyl- bzw. 1-Amino-alkyl-Gruppe	955
5.2.1.3.5. durch eine Aryl- bzw. Hetaryl-Gruppe	957
5.2.1.3.6. durch eine Alkyl-Gruppe	958
5.2.1.4. durch ein Halogen-Atom	960
5.2.1.5. durch eine Sauerstoff-Funktion	961
5.2.1.6. durch eine Schwefel-Funktion	961
5.2.1.6.1. durch eine Sulfo- bzw. Chlorsulfonyl-Gruppe	961
5.2.1.6.2. durch eine Alkylthio-Gruppe	962
5.2.1.7. durch eine Stickstoff-Funktion	963
5.2.1.7.1. durch eine Nitro-Gruppe	963
5.2.1.7.2. durch eine Amino-Gruppe	965
5.2.2. durch Ersatz eines Metall-Atoms durch ein anderes Metall-Atom (Ummetallierung)	965
5.2.3. unter Ersatz eines Halogen Atoms	966
5.2.3.1. durch ein H-Atom (Dehalogenierung)	966
5.2.3.2. durch ein Metall-Atom	967
5.2.3.3. durch ein C-Atom	967
5.2.3.4. durch ein anderes Halogen-Atom	969
5.2.3.5. durch eine Sauerstoff-Funktion	969
5.2.3.6. durch eine Schwefel-Funktion	972
5.2.3.7. durch eine Selen-Funktion	974
5.2.3.8. durch eine Stickstoff-Funktion	974
5.2.3.9. durch eine Phosphor-Funktion	976
5.2.4. unter Ersatz einer Sauerstoff-Funktion	976
5.2.5. unter Ersatz einer Schwefel-Funktion	977

5.2.5.1. durch ein H-Atom (Desulfurierung)	977
5.2.5.2. durch ein C-Atom	977
5.2.5.3. durch ein Halogen-Atom	979
5.2.5.4. durch eine Sauerstoff-Funktion	979
5.2.5.5. durch eine Stickstoff-Funktion	981
5.2.6. unter Ersatz einer Stickstoff-Funktion	983
5.2.7. unter Ersatz einer Phosphor-Funktion	985
5.3. durch Reaktionen in der Peripherie	985
5.3.1. am C-Atom	985
5.3.1.1. der Carboxy-Gruppe und analoger Funktionen	985
5.3.1.1.1. unter Erhalt der Oxidationszahl	985
5.3.1.1.2. unter Veränderung der Oxidationszahl	986
5.3.1.2. der Carbonyl-Gruppe und analoger Funktionen	987
5.3.1.2.1. unter Erhalt der Oxidationszahl	987
5.3.1.2.2. unter Veränderung der Oxidationszahl	988
5.3.1.3. der 1-Halogen-alkyl-Gruppe	989
5.3.1.3.1. unter Erhalt der Oxidationszahl	989
5.3.1.3.2. unter Veränderung der Oxidationszahl	990
5.3.1.4. der Hydroxy-alkyl-Gruppe	990
5.3.1.5. der Alkenyl-Gruppe	991
5.3.1.6. der Alkyl-Gruppe	993
5.3.1.6.1. durch Oxidation	993
5.3.1.6.2. unter Aufbau einer C,C-Bindung	994
5.3.1.7. am C-Atom der Methylthio-Gruppe	996
5.3.1.8. am C-Atom der Acylamino-Gruppe	996
5.3.2. am O-Atom	996
5.3.3. am S-Atom	997
5.3.4. am N-Atom	1001
5.3.5. durch Anellierung zusätzlicher Ringe	1007
5.3.5.1. an o-disubstituierte 1,3-Benzothiazole	1007
5.3.5.2. an monosubstituierte 1,3-Benzothiazole	1008
B. Umwandlung	1010
1. unter Öffnung des 1,3-Thiazol-Ringes	1010
1.1. durch Thermolyse	1010
1.2. durch Hydrogenolyse	1010
1.3. durch Oxidation	1011
1.4. mit Basen	1011
1.5. durch Alkoholyse von Silber-Komplexen	1011
1.6. mit Allyl-Grignard-Reagenzien	1011
1.7. mit Acylchloriden bzw. Oxiranen	1012
1.8. mit Alkinen durch 1,3-dipolare Cycloaddition	1012
2. zu 2,3-Dihydro-1,3-benzothiazolen sowie 2-Oxo-, 2-Thiono- und 2-Imino-2,3-dihydro-1,3-benzothiazolen	1012
2.1. zu 2,3-Dihydro-1,3-benzothiazolen	1012
2.1.1. zu offenkettigen 2,3-Dihydro-1,3-benzothiazolen	1012
2.1.2. zu 2-Alkyliden-2,3-dihydro-1,3-benzothiazolen	1014
2.1.3. zu 2,3-verbrückten 2,3-Dihydro-1,3-benzothiazolen	1015
2.1.3.1. aus cyclischen 1,3-Benzothiazolium-Salzen durch Deprotonierung	1015
2.1.3.2. durch intramolekulare Cyclisierung	1015
2.1.3.3. durch intermolekulare Cyclisierung	1016
2.1.3.4. zu 2,2-verbrückten 2,3-Dihydro-1,3-benzothiazolen	1019
2.2. zu 2-Oxo-2,3-dihydro-1,3-benzothiazolen	1019
2.2.1. aus 2-Organo-1,3-benzothiazol-3-oxiden	1019
2.2.2. aus 2-Chlor-1,3-benzothiazolen bzw. 2-Chlor-3-alkyl-1,3-benzothiazolium-Salzen	1019
2.2.3. aus 2-Hydroxy-areno- und 2-Hydroxy-hetareno-1,3-thiazolen	1020

2.2.3.1. durch Acylierung	1020
2.2.3.2. durch Alkylierung	1020
2.2.3.3. durch Aminierung	1021
2.2.4. aus 2-Alkoxy-1,3-benzothiazolen	1021
2.2.5. aus 2-Mercapto- bzw. 2-Alkylthio-1,3-benzothiazolen bzw. 2-Alkylthio-1,3-benzothiazolium-Salzen	1022
2.3. zu 2-Thiono-2,3-dihydro-1,3-benzothiazolen	1022
2.3.1. aus 2-Mercapto-1,3-benzothiazolen	1022
2.3.1.1. durch Acylierung	1022
2.3.1.2. durch 1-Hydroxy-alkylierung	1023
2.3.1.3. durch 1-Amino-alkylierung	1023
2.3.1.4. durch Alkylierung	1024
2.3.2. aus 2-Alkylthio-1,3-benzothiazolen	1024
2.4. zu 2-Imino-2,3-dihydro-areno-(bzw. hetareno)-1,3-thiazolen	1025
2.4.1. zu offenkettigen 2-Imino-2,3-dihydro-1,3-benzothiazolen	1025
2.4.2. zu 2,3-verbrückten 2,3-Dihydro-areno- und 2,3-Dihydro-hetareno-1,3-thiazolen	1027
2.4.2.1. zu Imidazolo[2,1-b]-1,3-benzothiazolen bzw. 2,3-Dihydro-(imidazolo-[2,1-b]-1,3-benzothiazolen)	1027
2.4.2.2. zu 1,2,4-Thiadiazolo[3,2-b]-pyrido[3,2-c]-1,3-thiazolen	1028
2.4.2.3. zu 1,2,4-Triazolo[3,4-b]-areno bzw. hetareno[d]-1,3-thiazolen	1028
2.4.2.4. zu Tetrazolo[5,1-b]-1,3-benzothiazolen	1029
2.4.2.5. zu 2,3-Dihydro-(1,2,4,3-triazaphospholo[5,4-b]-1,3-benzothiazolen)	1029
2.4.2.6. zu 2H-, 4H- und 2,3-Dihydro-4H-(pyrimido[2,1-b]-1,3-benzothiazolen)	1030
2.4.2.6.1. zu 3H-(Pyrimido[2,1-b]-1,3-benzothiazolen)	1030
2.4.2.6.2. zu 4H-(Pyrimido[2,1-b]-1,3-benzothiazolen)	1031
2.4.2.6.3. zu 3,4-Dihydro-2H-(pyrimido[2,1-b]-1,3-benzothiazolen)	1031
2.4.2.7. zu 3,4-Dihydro-2H-(1,2,4-triazino[3,4-b]-1,3-benzothiazolen)	1032
2.4.2.8. zu 4H- bzw. 2,3-Dihydro-4H-(1,3,5-triazino[2,1-b]-areno (bzw. hetareno)-1,3-thiazolen)	1032
2.4.2.8.1. zu 4H-(1,3,5-Triazino[2,1-b]-1,3-benzothiazolen)	1032
2.4.2.8.2. zu 3,4-Dihydro-2H-(1,3,5-triazino[2,1-b]-1,3-benzothiazolen)	1033
2.4.2.9. zu 4,5-Dihydro-(1,2,4-triazepino[3,4-b]-1,3-arenothiazolen)	1033
3. durch Austausch von Ring-Atomen des 1,3-Thiazol-Rings	1033
4. durch Ringerweiterung	1035
5. durch Oxidation im Aren-Teil	1036
C. Metall-Komplexe	1037
Bibliographie	1063