

## Memory-Effekt und 1,3-Diazepin-Ringschluß bei Arylnitrenium-Ionen

Norbert Binding und Albert Heesing\*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 13. September 1982

Für die aromatische Umlagerung von *N,N'*-Diphenyl-*N*-(4-tosyloxy)benzamidinen (**2** → **3** – **6**) zeigen Untersuchungen an  $^{15}\text{N}$ - bzw.  $^{18}\text{O}$ -induzierten Edukten: intermediär werden orientierte, enge Ionenpaare durchlaufen, in denen ein starker Memory-Effekt auftritt. – Der 1,3-Diazepin-Ringschluß, der im Arylnitrenium-Ion durch Verknüpfung der *o*- und *o'*-C-Atome der *N,N'*-Arylsubstituenten erfolgt, stellt einen neuen Zugang zu diesem System **9** dar.

### Memory Effects and 1,3-Diazepine Ring Closure in Arylnitrenium Ions

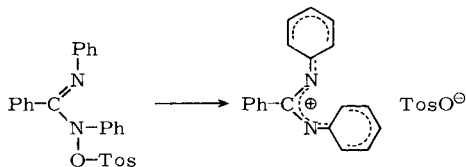
$^{15}\text{N}$ - and  $^{18}\text{O}$ -Labelling experiments demonstrate that in the aromatic rearrangement of *N,N'*-diphenyl-*N*-(4-tosyloxy)benzamidines (**2** → **3** – **6**) a strong memory effect occurs in oriented contact ion pairs. – The formation of 1,3-diazepines **9** by ring closure between C-*o*- and -*o'* in the *N,N'*-aryl substituents provides a new approach to this system.

Für die Reaktionen von *N*-Aryl-Stickstoffverbindungen, die am Stickstoff elektronegativer substituiert sind, werden – in starker Abhängigkeit von der Struktur der Edukte – verschiedene Mechanismen vorgeschlagen:

- radikalischer Ablauf (bei  $\text{N}-\text{O}-\text{SO}-\text{R}^1$ );
- Synchronmechanismen (bei  $\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^2$ , bei  $\text{N}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}^3$ );
- ionische Mechanismen über (enge) Ionenpaare (bei  $\text{N}-\text{Cl}^4$ , bei  $\text{N}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}^5$ ).

Stabilität und Reaktivität von Arylnitrenium-Ionen sind durch MNDO-Rechnungen<sup>6)</sup> untersucht worden. Ihre Bildung sollte begünstigt sein, wenn das Ion durch ein großes, mesomeriefähiges System stabilisiert ist.

Wir wählten hierzu das *N,N'*-Diphenylamidin-Gerüst und als Nucleofug das Tosylat-Ion:



### 1. Edukte und Produkte

Wir gingen von den *N*-Hydroxyamidinen **1** aus, die nach bekannter Methode aus Imidoylchloriden und *N*-Arylhydroxylaminen zugänglich sind. Neben der unsubstituierten Verbindung wurden drei Derivate mit Substituenten 1. und 2. Ordnung in den *N*-Phenylringen dargestellt, um den Substituenteneinfluß untersuchen zu können.



beuten sind dabei stark von der Substitution abhängig. Viele der möglichen Isomeren treten nur in ganz untergeordnetem Umfang auf. Bildung und Ausbeuten wurden nur dann näher untersucht, wenn sie Rückschlüsse auf den Mechanismus erlaubten.

Die Produkte wurden chromatographisch getrennt. Zur Strukturermittlung konnten sie in den meisten Fällen durch unabhängige Synthese dargestellt werden.

### 1.1. Aromatische Umlagerung

Der Tosyloxy-Rest tritt stets ganz bevorzugt in die *ortho*- (3 bzw. 5), nur untergeordnet in die *para*-Position (4 bzw. 6) ein. Dies spricht für einen intramolekularen Ablauf<sup>3,8)</sup>, den wir für die analogen Amid-Derivate durch einen Kreuzungsversuch nachgewiesen haben<sup>9)</sup>.

Eine Nitrogruppe in Ring A oder B verhindert die Umlagerung in den substituierten Ring, eine Methylgruppe (in Ring B) bewirkt aber keinen regioselektiven Angriff auf diesen Ring.

### 1.2. Imidazolbildung

Durch Angriff eines Stickstoffs auf den Phenylrest am anderen N erfolgt unter Austritt von Toluolsulfonsäure Ringschluß zu 7 bzw. 8.

Bei Nitrosubstitution (2b, c) wird nur der unsubstituierte Ring angegriffen; eine Methylgruppe (2d) hat nur geringe dirigierende Wirkung: es entsteht ein Gemisch der beiden stellungsisomeren Imidazole 7d und 8d.

Analoge Cyclisierungen sind bekannt<sup>9)</sup>. Sie werden als Angriff eines Nitrens oder eines Nitrenium-Ions auf ein Arensystem gedeutet.

### 1.3. Diazepin-Ringschluß

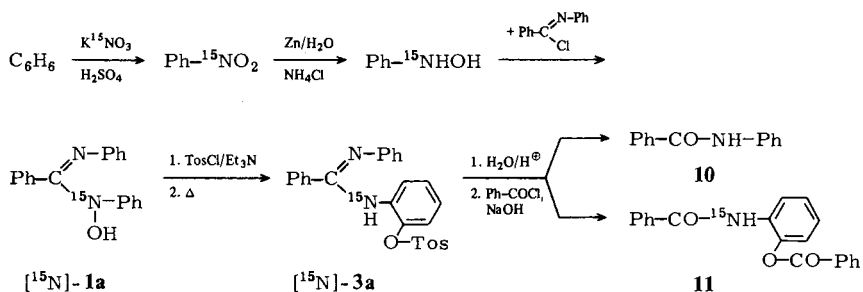
Unerwartet ist die Bildung der 1,3-Diazepine 9, die je nach Substitution in auch präparativ interessanten Ausbeuten eintritt. Dieses neue Syntheseprinzip – Ringschluß zwischen den *o*- und *o'*-C-Atomen der *N,N'*-Arylsubstituenten – ergänzt die übliche Darstellung, die Umsetzung von 2,2'-Diaminobiphenylen mit Alkylimidaten u. ä.<sup>10)</sup>, besonders in den Fällen, in denen die Biphenyllderivate schwer zugänglich sind. Voraussetzung ist nur, daß die *ortho*-Positionen in 1 nicht substituiert sind und daß der A-Ring keinen Substituenten 2. Ordnung trägt.

Die Struktur des unsubstituierten Diazepins 9a wurde durch Vergleich mit der authentischen Substanz<sup>10)</sup> gesichert. Das Methylderivat 9d sowie das am besten nach dieser neuen Methode herstellbare 10-Nitroanaloge 9b zeigen in ihren <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, die nach der SEFT-Methode<sup>11)</sup> aufgenommen wurden, daß zwei Tautomere in fast gleichen Mengen vorliegen. Beim Nitroderivat 9b tritt in [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid bis 130 °C keine Koaleszenz ein; dagegen ist im basischen Lösungsmittel [D<sub>5</sub>]Pyridin die Protonenwanderung so schnell, daß bereits bei 20 °C keine Aufspaltung der Signale auftritt. Die durch unterschiedliche Formen des Siebenringes bewirkte Isomerie<sup>12)</sup> entfällt als Deutung, da sie hier zu Enantiomeren führt.

## 2. Zur Regioselektivität der Umlagerung

Der Substituenteneinfluß auf die Richtung der Umlagerung (Abschnitt 1.1.) erschien widersprüchlich. Daher wurde die Regioselektivität dieser Reaktion am unsubstituier-

ten Edukt untersucht. Um die Ringe im Produkt **3a** unterscheidbar zu machen, wurde in **1a** der Stickstoff am Ring A mit  $^{15}\text{N}$  indiziert. Die Position der Indizierung in [ $^{15}\text{N}$ ]-**3a** konnte nach energischer saurer Hydrolyse und Benzoylierung zu den beiden Spaltprodukten **10** und **11** festgelegt werden.

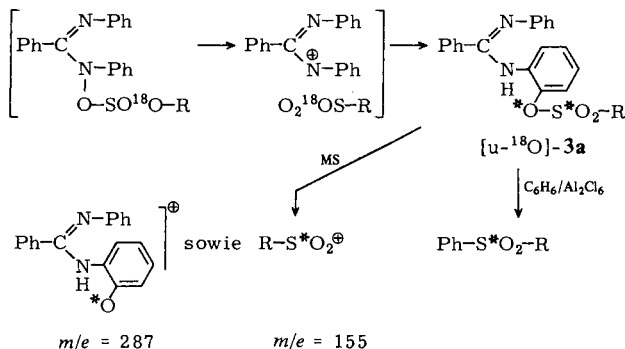


Die massenspektrometrische Isotopenanalyse zeigte, daß innerhalb der Fehlergrenze nur **11** indiziert war; der Tosylatrest ist strikt regioselektiv in den unmittelbar benachbarten Ring A gewandert.

Dies schien für eine elektrozyclische [3,3]-Umlagerung zu sprechen, wie sie für ähnliche Systeme gefordert wird<sup>2,3)</sup>.

### 3. Heterolytischer Ablauf der Umlagerung

Eine Unterscheidung zwischen synchronem und dissoziativem Ablauf läßt sich oft durch Untersuchungen an im Nucleofug selektiv  $^{18}\text{O}$ -indizierten Edukten treffen: bei Synchronmechanismen ist der Weg der Sauerstoffe strikt vorgegeben, bei mehrstufigem Ablauf ist (im Grenzfall, vgl. Lit.<sup>5)</sup>) ein vollständiges Äquilibrieren der drei Sauerstoffe des Tosylatrestes zu erwarten.



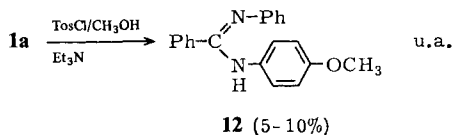
$\text{R} = p\text{-Tolyl}$ ;  $^*\text{O}$ : ein Drittel der Indizierung des eingesetzten  $^{18}\text{O}$

Wir setzten [ $^{18}\text{O}$ ]Tosylchlorid mit den *N*-Hydroxyamiden **1a** – **c** um und bestimmten massenspektrometrisch die Verteilung des  $^{18}\text{O}$  auf Phenol- und Sulfonyl-Stellung in

den Produkten **3–5**. Dies konnte sowohl durch Auswertung von Fragmentpeaks geschehen wie durch Untersuchung in dem durch Friedel-Crafts-Spaltung<sup>5)</sup> gebildeten Sulfon.

In allen Fällen fanden wir ein vollständiges Äquilibrieren der Sauerstoffe. Dies ist für [u-<sup>18</sup>O]-**3a** gezeigt.

Die Spaltung der N–O-Bindung erfolgt dabei heterolytisch: führt man die Tosylierung von **1a** in Methanol durch, so entsteht als Abfangprodukt des Arylnitrenium-Ions (vgl. Lit.<sup>4,5)</sup> das Methoxyderivat **12**.



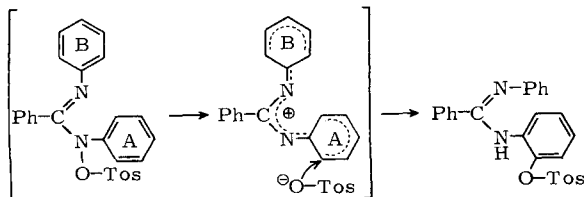
Mit diesen Befunden ist ein Synchron-Mechanismus ausgeschlossen: die Umlagerung verläuft über Nitrenium-Ionen, die durch das größere mesomere System besser stabilisiert sind als die der früher untersuchten *N*-Phenylbenzamide<sup>5)</sup>. Ihre größere Lebensdauer erlaubt eine freie Rotation der Sulfonat-Gruppe vor der Rekombination der Ionen.

## 4. Ablauf der Reaktion

### 4.1. Memory-Effekte bei der Umlagerung

Die hohe Regioselektivität bei der Umlagerung des unsubstituierten Eduktes **2a** einerseits, der durch das vollständige Sauerstoffäquilibrieren bewiesene heterolytische Ablauf andererseits sind nicht deutbar, wenn man als Zwischenstufe Ionen annimmt, die frei beweglich sind und daher im zeitlichen Mittel eine symmetrische Anordnung zueinander einnehmen.

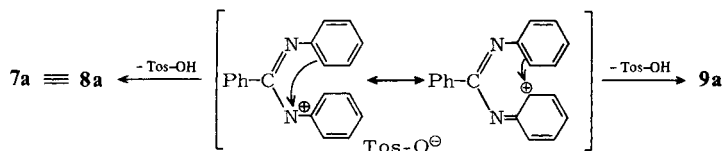
Erfolgt die Rekombination der Ionen dagegen in einem engen, sterisch fixierten Ionenpaar (vgl. Lit.<sup>13)</sup>) und damit schneller als die Wanderung des Tosylat-Ions zum Ring B, so tritt ein Memory-Effekt ein: das noch in der ursprünglichen Lage verharrende Anion substituiert bevorzugt den unmittelbar benachbarten Ring A.



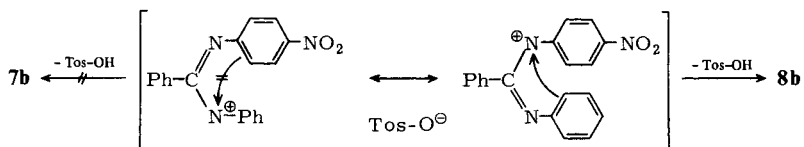
Die Größe dieses Memory-Effektes liegt zwischen denen der Substituenteneffekte von Nitro- und Methylgruppe. Ist der Ring A nitrosubstituiert (**2c**), so verhindert der mesomere Effekt des Substituenten, daß hier die Rekombination eintritt. Dagegen kann eine Methylgruppe im Ring B (bei **2d**) gegen den Memory-Effekt keine bevorzugte Umlagerung in diesen Ring erzwingen.

## 4.2. Ringschlußreaktionen

Die Bildung der Heterocyclen ist als intramolekulare Variante bekannter intermolekularer Abfangreaktionen von Arylnitrenium-Ionen<sup>14)</sup> zu deuten: einerseits wird ein Nitrenium-Stickstoff, andererseits der durch die Mesomerie stark positivierte Phenylring<sup>6)</sup> vom zweiten Ring nucleophil angegriffen, z. B. für **2a**:



Bei der Imidazolbildung senkt die Nitrogruppe die Nucleophilie des substituierten Ringes so stark, daß nur der andere Ring angreift; z. B. für **2b**:



Dies ist unabhängig von der Art des Eduktes **2b** oder **2c**: der Substituenteneinfluß ist auch hier größer als der Memory-Effekt.

Beim Diazepin-Ringschluß sind die großen Ausbeuteunterschiede bei Verwendung der beiden stellungsisomeren Nitro-Edukte (**2b** bzw. **2c**) nicht eindeutig zu erklären: beim Vergleich der beiden komplexen Systeme lassen sich Ausbeuten nicht einfach den (relativen) Geschwindigkeiten einzelner Teilschritte zuordnen. Eine Kombination von Substituenten- und Memory-Effekten scheint denkbar. Die zur Klärung notwendigen kinetischen Untersuchungen sind aber nicht möglich, da die Zwischenstufe sehr instabil ist und die Tosylierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein dürfte.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil<sup>15)</sup>

### 1. Allgemeine Verfahren

IR-Spektren: Gerät PE 257; KBr-Preßlinge. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Gerät Jeol JNM-PMX-60; <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Geräte Bruker WH 90 und WM 300; in CDCl<sub>3</sub> (soweit nicht anders angegeben) mit TMS als innerem Standard. Zur Ermittlung der quartären C-Atome wurde die SEFT-Methode<sup>11)</sup> angewandt. – Massenspektren: Gerät Varian MAT CH 7 (70 eV). Es sind nur wichtige Peaks aufgeführt. – <sup>15</sup>N- und <sup>18</sup>O-Analysen: vgl. Lit.<sup>16)</sup> bzw. 5). Als Indizierung ist der Teil des Isotopengehaltes angegeben, der den natürlichen Gehalt übersteigt. Der Fehler liegt bei Indizierungen unter 15% bei 0.3%, bei höheren Werten um 0.5%. – DC: Fertigfolien (Merck, Kieselgel 60 F 254). – Säulenchromatographie: an Kieselgel 60 (feiner als 230 mesh ASTM; Merck). – Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

## 2. Darstellung der Edukte

2.1. *N-Hydroxy-N'-(4-nitrophenyl)-N-phenylbenzamidin (1b)*: Zur Lösung von 2.35 g (9.00 mmol) *N*-(4-Nitrophenyl)benzimidoylchlorid<sup>17)</sup> in 50 ml absol. Ether tropft man bei 0°C unter Rühren 0.98 g (9.00 mmol) *N*-Phenylhydroxylamin, gelöst in 15 ml absol. Ether. Nach 15 min erhitzt man 15 min zum Sieden und kühlt dann ab. Das fein kristalline Hydrochlorid saugt man ab, wäscht mit Ether nach und trägt es in 80 ml 15proz. Ammoniak ein. Die ölige Base wird mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase wird diese auf 20 ml eingeengt und mit 200 ml Petrolether versetzt. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 2.06 g (69%), Schmp. 202–204°C. – IR: 3440 cm<sup>-1</sup> (OH). – MS: *m/e* = 333 (5%, M<sup>+</sup>), 317 (71, M – O), 287 (9, M – NO<sub>2</sub>), 270 (6, M – NO<sub>2</sub>, – OH), 225 (100, M – PhNOH), 195 (12), 180 (38), 105 (15).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (333.3) Ber. C 68.46 H 4.54 N 12.61 1b: Gef. C 68.12 H 4.60 N 12.38  
1c: Gef. C 68.41 H 4.36 N 12.25

2.2. *N-Hydroxy-N'-(4-nitrophenyl)-N'-phenylbenzamidin (1c)*: Zur Lösung von 5.04 g (23.4 mmol) *N*-Phenylbenzimidoylchlorid<sup>17)</sup> in 75 ml absol. Ether werden bei 0°C unter Rühren 3.60 g (23.4 mmol) *N*-(4-Nitrophenyl)hydroxylamin<sup>18)</sup> in 75 ml absol. Ether getropft. Nach 1 h unter Rückfluß und mehreren Tagen bei 20°C wird das Hydrochlorid abgesaugt. Es wird wie bei 2.1. beschrieben in die freie Base übergeführt, deren Zersetzlichkeit ein Umkristallisieren verhinderte. Ausb. 4.60 g (59%), Schmp. 125–126°C. – IR: 3430 cm<sup>-1</sup> (OH). – MS: *m/e* = 333 (21%, M<sup>+</sup>), 317 (54, M – O), 315 (57, M – H<sub>2</sub>O), 285 (13, M – H<sub>2</sub>O, – NO), 268 (29, M – H<sub>2</sub>O, – NO<sub>2</sub>, – H), 225 (47), 180 (100, M – O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOH), 122 (10, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>).

## 3. Darstellung von Vergleichssubstanzen

3.1. *N-(2-Methoxyphenyl)-N'-phenylbenzamidin*: Die Lösung von 2.30 g (10.7 mmol) *N*-Phenylbenzimidoylchlorid und 1.31 g (10.7 mmol) 2-Anisidin in 45 ml absol. Ether wird 3 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen saugt man das Hydrochlorid ab und verrührt es 1 h mit 100 ml 15proz. Ammoniak. Die freie Base wird abgesaugt, in siedendem Ethanol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Ausb. 2.15 g (63%), Schmp. 127°C. – MS: *m/e* = 302 (16%, M<sup>+</sup>), 272 (31, M – CH<sub>2</sub>O), 210 (57, M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH), 195 (10, M – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>), 180 (100, M – NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>), 103 (7, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN), 91 (13, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (302.4) Ber. C 79.44 H 6.00 N 9.26 Gef. C 79.48 H 6.05 N 9.19

3.2. *N-(4-Methoxyphenyl)-N'-phenylbenzamidin*: Analog 3.1., ausgehend von 4-Anisidin. Ausb. 56%, Schmp. 110°C. MS: *m/e* = 302 (33%, M<sup>+</sup>), 210 (68, M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH), 180 (100, M – CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (302.4) Ber. C 79.44 H 6.00 N 9.26 Gef. C 79.09 H 5.99 N 9.09

3.3. *N-[2-(4-Methylphenylsulfonyloxy)phenyl]-N'-benzamidin (3a)*: Die Lösung von 6.20 g (28.8 mmol) *N*-Phenylbenzimidoylchlorid und 7.57 g (28.8 mmol) 2-Aminophenyl-4-toluolsulfonat<sup>19)</sup> in 450 ml absol. Diisopropylether wird 4 h zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird analog zu 3.1. erhalten. Ausb. 3.66 g (29%), Schmp. 117°C (aus Ethanol/Petrolether). – IR: 3350 cm<sup>-1</sup> (NH). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.37 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 6.83–7.80 (m; 19H, Aromaten-H, NH). – MS: *m/e* = 442 (75%, M<sup>+</sup>), 350 (16, M – NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 287 (83, M – Tos), 271 (29, M – TosO), 195 (36, M – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OTos), 180 (100, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C = NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 155 (28, O<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 91 (32, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N).

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (442.5) Ber. C 70.57 H 5.01 N 6.33 3a: Gef. C 70.95 H 5.08 N 6.38  
4a: Gef. C 70.48 H 4.99 N 6.21

3.4. *N-[4-(4-Methylphenylsulfonyloxy)phenyl]-N'-phenylbenzamidin (4a)*: Analog 3.3., ausgehend von 4-Aminophenyl-4-toluolsulfonat<sup>19)</sup>. Ausb. 55%, Schmp. 145°C. – IR: 3265 cm<sup>-1</sup>

(NH). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.45$  (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.73–7.73 (m; 18H, Aromaten-H). – MS:  $m/e = 442$  (20%,  $\text{M}^+$ ), 350 (14, M –  $\text{NHC}_6\text{H}_5$ ), 287 (84, M – Tos), 195 (12, M –  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OTos}$ ), 180 (100,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_5$ ), 155 (7, Tos), 108 (98,  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{O}$ ), 91 (44,  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ).

3.5. *N*-(4-Methylphenyl)-*N'*-[2-(4-methylphenylsulfonyloxy)phenyl]benzamidin (**3d**): Die Lösung von 2.30 g (10.0 mmol) *N*-(4-Methylphenyl)benzimidoylchlorid<sup>20</sup>) und 2.63 g (10.0 mmol) 2-Aminophenyl-4-toluolsulfonat<sup>19</sup>) in 450 ml absol. Diisopropylether wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen und Abkühlen wird das Hydrochlorid abgesaugt und 1 h mit 200 ml 15proz. Ammoniak gerührt. Die freie Base wird mit Chloroform extrahiert und säulenchromatographisch (Laufmittel Petrolether/Aceton 5:1) gereinigt. Ausb. 1.42 g (31%), Schmp. 148 °C (aus Chloroform/Petrolether). – IR: 3410  $\text{cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.35$  (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.43 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.66–7.43 (m; 16H, Aromaten-H, NH), 7.70–7.83 (Teil des AA'BB'-Systems des Tosyl-Ringes; 2H, Aromaten-H). – MS:  $m/e = 456$  (42%,  $\text{M}^+$ ), 350 (31, M –  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 301 (62, M – Tos), 285 (35, M – TosO), 195 (100,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 155 (56, Tos), 108 (100,  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ), 106 (94,  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 91 (63,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (456.6) Ber. C 71.03 H 5.30 N 6.14 Gef. C 70.90 H 5.33 N 6.00

3.6. *N*-[2-(4-Methylphenylsulfonyloxy)phenyl]-*N'*-(4-nitrophenyl)benzamidin (**3b**)

a) *N*-[2-(4-Methylphenylsulfonyloxy)phenyl]benzamid: 3.90 g (14.8 mmol) 2-Aminophenyl-4-toluolsulfonat<sup>19</sup>) werden in 50 ml 2 N NaOH suspendiert und mit 2.53 g (18.0 mmol) Benzoylchlorid versetzt. Nach 1 h wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 3.98 g (73%), Schmp. 106 °C. – IR: 3390  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 1680 (C=O). – MS:  $m/e = 367$  (99%,  $\text{M}^+$ ), 212 (62, M – Tos), 195 (32, M – TosOH), 155 (23, Tos), 105 (100,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ), 91 (53,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}$  (367.4) Ber. C 65.38 H 4.66 N 3.81 Gef. C 65.32 H 4.66 N 3.74

b) **3b**: 1.80 g (4.90 mmol) der Vorstufe werden mit 1.08 g (5.19 mmol) Phosphorpentachlorid gut gemischt und 1 h auf 120–130 °C erhitzt. Man destilliert anschließend i. Ölpumpenvak. überschüssiges Phosphorpentachlorid und seine Folgeprodukte ab und nimmt den Rückstand in 30 ml absol. Pyridin auf. Dann werden 0.61 g (5.00 mmol) 4-(Dimethylamino)pyridin und 0.69 g (5.00 mmol) 4-Nitroanilin zugegeben, und die Lösung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man in ein Gemisch von 100 ml Eis und 100 ml 2 N HCl und extrahiert mehrfach mit Chloroform. Die getrocknete Chloroformphase wird portionsweise mit Petrolether versetzt. Das zuerst ausfallende Öl wird verworfen. Danach scheidet sich ein Feststoff ab, der aus Chloroform mit Petrolether ausgefällt, dann aus Ethanol umkristallisiert wird. Ausb. 110 mg (4.6%), Schmp. 140 °C. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.47$  (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.94–7.35 (m; 13H, Aromaten-H), 7.68–7.80 (Teil des AA'BB'-Systems des Tosyl-Ringes; 2H, Aromaten-H), 7.97–8.10 (Teil des AA'BB'-Systems der 4-Nitrophenyl-Gruppe; 2H, Aromaten-H). – MS:  $m/e = 487$  (30%,  $\text{M}^+$ ), 332 (55, M – Tos), 316 (88, M – TosO), 225 (76, M –  $\text{HNC}_6\text{H}_4\text{OTos}$ ), 195 (100,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNHC}_6\text{H}_4\text{O}$ ), 179 (47,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNHC}_6\text{H}_4$ ), 155 (16, Tos), 104 (16,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNH}$ ), 91 (42,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  (487.5) Ber. C 64.05 H 4.34 N 8.62 **3b**: Gef. C 63.99 H 4.41 N 8.49

**4b**: Gef. C 64.28 H 4.44 N 8.50

3.7. *N*-[4-(4-Methylphenylsulfonyloxy)phenyl]-*N'*-(4-nitrophenyl)benzamidin (**4b**): Die Lösung von 2.00 g (7.76 mmol) *N*-(4-Nitrophenyl)benzimidoylchlorid<sup>17</sup>) und 2.02 g (7.67 mmol) 4-Aminophenyl-4-toluolsulfonat<sup>19</sup>) in 300 ml absol. Diisopropylether wird 9 h unter Rückfluß erhitzt, dann eingeengt. Nach längerer Zeit fällt bei 20 °C das Hydrochlorid aus. Es wird 1 h mit 50 ml 15proz. Ammoniak gerührt. Man saugt die Base ab und trennt sie säulenchromatographisch (Laufmittel Petrolether/Toluol/Aceton 10:3:2) von den Edukten ab. Ausb. 530 mg (14%), Schmp. 150–151 °C (Chloroform/Petrolether). – IR: 3370  $\text{cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.45$



(s; 3H, CH<sub>3</sub>), 6.80–6.95 und 7.97–8.12 (AA'BB'-System von 4-Nitrophenyl, 4H), 7.20–7.45 (m; 11H, Aromaten-H), 7.63–7.78 (Teil des AA'BB'-Systems von Tosyl; 2H, Aromaten-H). – MS: *m/e* = 487 (22%, M<sup>+</sup>), 332 (64, M – Tos), 225 (100, M – HNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OTos), 195 (8, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CNHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O), 179 (56, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CNHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 155 (9, Tos), 91 (17, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

### 3.8. 1-(4-Nitrophenyl)-2-phenylbenzimidazol (7c)

a) *N*-[2-(4-Nitrophenylamino)phenyl]benzamid: 1.70 g (7.42 mmol) *N*-(4-Nitrophenyl)-1,2-benzoldiamin (2-Amino-4'-nitrodiphenylamin<sup>21</sup>) werden in 20 ml 2 N NaOH mit 3.0 g (21 mmol) Benzoylchlorid acyliert. Ausb. 2.00 g (81%), Schmp. 204 °C.

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (333.3) Ber. C 68.45 H 4.54 N 12.61 Gef. C 68.16 H 4.61 N 12.57

b) 7c: 1.10 g (3.30 mmol) der Vorstufe werden mit 20 ml Ethanol und 20 ml konz. Salzsäure 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen i. Vak. erhitzt man den Rückstand mit 100 ml Wasser 30 min zum Sieden. Die erkaltete Lösung wird mit 25 ml 2 N NaOH versetzt, das Produkt abgesaugt, getrocknet und aus Benzol mit Petrolether ausgefällt. Ausb. 700 mg (67%), Schmp. 158 °C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.22–8.12 (m; 11H, Aromaten-H), 8.25–8.40 (Teil des AA'BB'-Systems von 4-Nitrophenyl; 2H). – MS: *m/e* = 315 (100%, M<sup>+</sup>), 285 (16, M – NO), 268 (30, M – NO<sub>2</sub>, – H).

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (315.3) Ber. C 72.37 H 4.16 N 13.33 Gef. C 72.39 H 4.04 N 13.10

3.9. 6-Phenyl-5*H*-dibenzod[*d,f*][1,3]diazepin (9a): Aus 2,2'-Diaminobiphenyl und Ethylbenzimidat · HCl in siedendem Methanol<sup>10</sup>. – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): quartäre C-Atome: δ = 130.74, 133.76, 136.12, 148.77, 148.98, 160.59; tertiäre C-Atome: δ = 120.41, 124.32, 125.16, 127.75, 128.11, 128.21, 128.58, 128.92, 129.32, 130.99. – MS: *m/e* = 270 (25%, M<sup>+</sup>), 192 (4, M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, – H), 167 (100, M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN).

## 4. Darstellung und Umlagerung von *N,N'*-Diaryl-*N*-(4-methylphenylsulfonyloxy)benzamidinen

4.1. Umlagerung von 2a: Bei 0 °C werden zur Lösung von 1.00 g (3.47 mmol) *N*-Hydroxy-*N,N'*-diphenylbenzamidin<sup>22</sup> (1a) in 10 ml Chloroform gleichzeitig 0.66 g (3.47 mmol) 4-Methylbenzolsulfonylchlorid und 0.70 g (6.94 mmol) absol. Triethylamin, jeweils gelöst in 10 ml Chloroform, getropft. Nach 30 min bei 20 °C wird mit 70 ml Chloroform versetzt und dreimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Die getrocknete organische Phase wird i. Vak. eingengt, der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen. Die säulenchromatographische Trennung (Laufmittel Ether/Petrolether 1:1) ergibt zwei Fraktionen mit je zwei Produkten. Durch erneutes Chromatographieren (Laufmittel Toluol/Ether 7:1) wurden erhalten:

- 3a (vgl. 3.3.), Ausb. 580 mg (37.8%), Schmp. 117 °C.
- 4a (vgl. 3.4.), Ausb. 60 mg (3.9%), Schmp. 145 °C.
- 1,2-Diphenylbenzimidazol (7a)<sup>23</sup>, Ausb. 90 mg (9.6%), Schmp. 110 °C (Lit.<sup>23</sup>) 111 °C).
- 9a (vgl. 3.9.), Ausb. 330 mg (35%), Schmp. 165 °C.

4.2. Abfangversuch in Methanol: Zur Lösung von 240 mg (0.83 mmol) 1a<sup>22</sup> in 15 ml Methanol tropft man bei 0 °C unter Rühren 159 mg (0.832 mmol) 4-Methylbenzolsulfonylchlorid und 168 mg (1.66 mmol) absol. Triethylamin, jeweils in 10 ml Methanol gelöst. Nach 10 min bei 0 °C und 20 min bei 20 °C engt man i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in 50 ml Chloroform auf und schüttelt zweimal mit je 50 ml Wasser aus. Die getrocknete Chloroformphase enthält (DC; Laufmittel Toluol/Aceton 10:1) neben den Umlagerungsprodukten (vgl. 4.1.) kein *N*-(2-Methoxyphenyl)-*N'*-phenylbenzamidin (vgl. 3.1.), wohl aber ca. 5–10% *N*-(4-Methoxyphenyl)-*N'*-phenylbenzamidin. Letzteres konnte säulenchromatographisch (Laufmittel Toluol/Aceton 10:1) nur teilweise abgetrennt werden. Es war nach Schmp. (110 °C) und IR-Spektrum identisch mit der authentischen Substanz (vgl. 3.2.).

4.3. *Umlagerung von 2b*: Zur Suspension von 1.00 g (3.00 mmol) **1b** in 30 ml Chloroform tropft man bei 0°C unter Rühren gleichzeitig die Lösungen von 0.57 g (3.00 mmol) 4-Methylbenzolsulfonylchlorid und 0.61 g (6.00 mmol) absol. Triethylamin in je 10 ml Chloroform. Nach 30 min bei 0°C und 30 min bei 20°C hat sich das Edukt aufgelöst. Nach dreimaligem Ausschüteln mit je 10 ml Wasser trocknet man die Chloroform-Phase über Natriumsulfat und engt sie i. Vak. ein. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Laufmittel Toluol/Ether 7:1) getrennt.

a) **3b** (vgl. 3.6.), Ausb. 1.00 g (68%), Schmp. 139°C.

b) **4b** (vgl. 3.7.), Ausb. 25 mg (1.7%), Schmp. 150–151°C.

c) **7c** ≡ **8b** (vgl. 3.8.), Ausb. 60 mg (6.3%), Schmp. 158°C.

d) *10-Nitro-6-phenyl-5H-dibenzo[d,f][1,3]diazepin (9b)*, Ausb. 2 mg (0.2%). Nach dem IR-Spektrum identisch mit der Substanz beim folgenden Versuch.

4.4. *Umlagerung von 2c*: Die Umsetzung von **1c** mit 4-Methylbenzolsulfonylchlorid und die Aufarbeitung erfolgen wie bei 4.3. Als Laufmittel wird Petrolether/Toluol/Aceton (10:3:2) verwendet.

a) **3b** (vgl. 3.6.), Ausb. 183 mg (13%), Schmp. 139°C.

b) **4b** ≡ **6c** (vgl. 3.7.), Ausb. 89 mg (6.1%), Schmp. 150–151°C.

c) **7c** ≡ **8b** (vgl. 3.8.), Ausb. 31 mg (3.3%), Schmp. 158°C.

d) *10-Nitro-6-phenyl-5H-dibenzo[d,f][1,3]diazepin (9b)*, Ausb. 400 mg (42%), Schmp. 179–180°C. – IR: 3360 cm<sup>-1</sup> (NH). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>5</sub>]Pyridin): δ = 7.02–7.57 (m; 8H, Aromaten-H), 8.03–8.30 (m; 4H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO), quartäre C-Atome: δ = 128.65, 131.16, 131.50, 134.84, 135.38, 135.69, 144.11, 144.39, 148.32, 148.48, 155.43, 155.99, 159.06, 163.44; tertiäre C-Atome: 120.79, 121.04, 123.47, 124.32, 124.39, 124.54, 125.36, 126.22, 128.16, 128.50, 128.78, 129.01, 129.12, 129.38, 129.54, 129.89, 130.16, 132.04. – Verhältnis der Tautomeren ca. 1.1:1. – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>5</sub>]Pyridin): δ = 123.87, 124.13, 125.23, 126.01, 128.81, 129.52, 130.11, 130.24, 131.02, 131.92, 136.80, 145.05, 149.47. (Zahlreiche Signale sind durch die des Lösungsmittels überlagert.) – MS: *m/e* = 315 (100%, M<sup>+</sup>), 285 (13, M – NO), 268 (12, M – NO<sub>2</sub>, – H), 212 (28, M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN), 182 (29, M – NO, – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN), 166 (29), 139 (27), 104 (20, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CNH).

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (315.3) Ber. C 72.37 H 4.16 N 13.33 Gef. C 72.40 H 4.09 N 13.35

4.5. *Umlagerung von 2d*: Zur Lösung von 1.00 g (3.31 mmol) *N*-Hydroxy-*N'*-(4-Methylphenyl)-*N*-phenylbenzamidin<sup>22)</sup> (**1d**) in 20 ml Chloroform tropft man bei 0°C unter Rühren gleichzeitig 0.63 g (3.31 mmol) 4-Methylbenzolsulfonylchlorid sowie 0.67 g (6.62 mmol) absol. Triethylamin, jeweils in 10 ml Chloroform gelöst. Nach 10 min bei 0°C und 30 min bei 20°C wird zweimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Die getrocknete Chloroformphase wird i. Vak. eingengt. Durch säulenchromatographische Trennung des Rückstandes (zuerst Laufmittel Petrolether/Aceton = 5:1, dann Toluol/Ether = 7:1) werden zwei Produkte und ein Gemisch stellungsisomerer Imidazole abgetrennt.

a) **3d** (vgl. 3.5.), Ausb. 224 mg (15%), Schmp. 148°C.

b) *10-Methyl-6-phenyl-5H-dibenzo[d,f][1,3]diazepin (9d)*, Ausb. 283 mg (30%), Schmp. 145°C. – IR: 3280 cm<sup>-1</sup> (NH). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.38 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 6.22 (s, breit; 1H, NH), 6.75–7.98 (m; 12H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO), quartäre C-Atome: δ = 130.55, 130.90, 133.25, 133.45, 133.86, 134.26, 136.18, 136.22, 146.26, 146.39, 148.70, 149.09, 159.83, 160.84; tertiäre C-Atome: δ = 120.37, 124.23, 125.06, 127.75, 128.07, 128.25, 128.53, 128.59, 128.83, 128.91, 129.13, 129.22, 129.35, 129.76, 131.00; primäre C-Atome: 20.30, 20.53. Verhält-

nis der Tautomeren: ca. 1.2:1. – MS:  $m/e$  = 284 (100%,  $M^+$ ), 181 (54,  $M - C_6H_5CN$ ), 180 (55,  $M - C_6H_5CNH$ ), 151 (10), 104 (9,  $C_6H_5CNH$ ), 103 (9,  $C_6H_5CN$ ).

$C_{20}H_{16}N_2$  (284.4) Ber. C 84.48 H 5.67 N 9.85 Gef. C 84.52 H 5.75 N 9.80

c) Gemisch von 6-Methyl-1,2-diphenylbenzimidazol (7d) und 1-(4-Methylphenyl)-2-phenylbenzimidazol (8d), Ausb. 204 mg (22%).  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 2.45 (s; 3H,  $CH_3$ ), 7.0–7.9 (m; 13H, Aromaten-H). –  $^{13}C$ -NMR: zwei  $CH_3$ -Signale ( $\delta$  = 21.10 und 21.69) im Verhältnis von ca. 2:1.

### 5. Umlagerungen an $^{15}N$ -indizierten Substanzen

5.1. *N*-Phenyl- $[^{15}N]$ hydroxylamin: 4.00 g (32.5 mmol)  $[^{15}N]$ Nitrobenzol<sup>24)</sup> (Indizierung ca. 50%) werden analog zur  $^{18}O$ -indizierten Verbindung<sup>5)</sup> reduziert. Ausb. 2.23 g (63%).

5.2. *N*-Hydroxy-*N,N'*-diphenyl- $[N-^{15}N]$ benzamidin ( $[^{15}N]$ -1a): Aus 1.09 g (10.0 mmol) der Vorstufe analog zu 3.1.; Ausb. 2.40 g (83%),  $^{15}N$ -Indizierung 50.0%.

5.3. Darstellung und Umlagerung von *N*-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-*N,N'*-diphenyl- $[N-^{15}N]$ -benzamidin: Die Umsetzung von 1.08 g (3.74 mmol) der Vorstufe erfolgt analog zu 4.1. Abgetrennt wurde *N*-[2-(4-Methylphenylsulfonyloxy)phenyl]-*N'*-phenyl- $[N-^{15}N]$ benzamidin ( $[^{15}N]$ -3a), Ausb. 570 mg (35%).

5.4. Abbau zur  $^{15}N$ -Bestimmung in  $[^{15}N]$ -3a: 280 mg (0.633 mmol) der Vorstufe und 3 ml konz. Salzsäure werden in einer Glasampulle unter Stickstoff 18 h auf 140 °C erhitzt. Das Hydrolysat wird bei 0 °C mit der Lösung von 3.40 g KOH in 7 ml Wasser, dann langsam mit 0.5 ml (4.3 mmol) Benzoylchlorid versetzt. Nach 1 h bei 20 °C wird die Fällung abgesaugt und säulenchromatographisch getrennt (Laufmittel Toluol/Essigester = 5:1).

a) *N*-[2-(Benzoyloxy)phenyl]- $[^{15}N]$ benzamid (11): Ausb. 140 mg (70%), Schmp. 185 °C (Ethanol) (Lit.<sup>25)</sup> 184.5 °C).  $^{15}N$ -Indizierung: 50.2%.

b) Benzanilid (10): Ausb. 80 mg (64%),  $^{15}N$ -Indizierung: 0.2%.

### 6. Untersuchungen an $^{18}O$ -indizierten Substanzen

6.1. 4-Methyl- $[^{18}O]$ benzolsulfonylchlorid: Zur Darstellung und zur  $^{18}O$ -Bestimmung vgl. Lit.<sup>5)</sup>. Die Indizierung ist bei den einzelnen Versuchen angegeben.

6.2 Darstellung und Umsetzung von *N*-(4-Methyl- $[^{18}O]$ phenylsulfonyloxy)-*N,N'*-diphenylbenzamidin: Die Umsetzung von 382 mg (2.00 mmol) 4-Methyl- $[^{18}O]$ benzolsulfonylchlorid (Indizierung 46.2%  $^{18}O_1$ , 0.8%  $^{18}O_2$ ) erfolgt analog zu 4.1. Isoliert werden:

a) *N*-[2-(4-Methyl- $[^{18}O]$ phenylsulfonyloxy)phenyl]-*N'*-phenylbenzamidin ( $[^{18}O]$ -3a), Ausb. 323 mg (37%).

b) *N*-[4-(4-Methyl- $[^{18}O]$ phenylsulfonyloxy)phenyl]-*N'*-phenylbenzamidin, Ausb. 43 mg (3.8%).

#### $^{18}O$ -Bestimmung in den Umlagerungsprodukten

a) Aus den Fragment-Ionen  $m/e$  = 155 ( $CH_3C_6H_4SO_2$ ) sowie 287 ( $M - Tos$ ):

*ortho*-Derivat: im Sulfonylrest 30.8%  $^{18}O_1$ , 0.3%  $^{18}O_2$ ; in der Phenolstellung 16.2%  $^{18}O$ .

*para*-Derivat: im Sulfonylrest 30.6%  $^{18}O_1$ , 0.3%  $^{18}O_2$ ; in der Phenolstellung 16.0%  $^{18}O$ .

b) Nach Friedel-Crafts-Spaltung: Die für Benzamidine entwickelte Vorschrift<sup>5)</sup> wurde analog auf 220 mg (0.50 mmol) *ortho*-Derivat angewandt: 4-Methyl- $[^{18}O]$ diphenylsulfon, Ausb. 43.0 mg (37%), Schmp. 125 °C (Ether, Lit.<sup>26)</sup> 127–128 °C).  $^{18}O$ -Gehalt: 30.8%  $^{18}O_1$ , 0.3%  $^{18}O_2$ .

6.3. Darstellung und Umlagerung von *N*-(4-Methyl- $[^{18}O]$ phenylsulfonyloxy)-*N'*-(4-nitrophenyl)-*N*-phenylbenzamidin: Die Umsetzung von 505 mg (2.64 mmol) 4-Methyl- $[^{18}O]$ benzolsulfonylchlorid (38.6%  $^{18}O_1$ , 3.3%  $^{18}O_2$ ) erfolgt analog zu 4.3. Isoliert werden:

*N*-[2-(4-Methyl-[ $^{18}\text{O}$ ]phenylsulfonyloxy)phenyl]-*N'*-(4-nitrophenyl)benzamidin, Ausb. 853 mg (66%).

*N*-[4-(4-Methyl-[ $^{18}\text{O}$ ]phenylsulfonyloxy)phenyl]-*N'*-(4-nitrophenyl)benzamidin, Ausb. 12 mg (0.93%).

#### $^{18}\text{O}$ -Bestimmung in den Umlagerungsprodukten

a) Aus dem Fragment-Ion  $m/e = 332$  (M - Tos): *ortho*-Derivat in der Phenolstellung 14.8%  $^{18}\text{O}$ , *para*-Derivat in der Phenolstellung 15.0%  $^{18}\text{O}$ .

b) Nach Friedel-Crafts-Spaltung von 200 mg (0.41 mmol) *ortho*-Derivat analog 6.2. Ausb. an Sulfon: 35 mg (37%).  $^{18}\text{O}$ -Gehalt im Sulfon 29.3%  $^{18}\text{O}_1$ , 1.2%  $^{18}\text{O}_2$ .

6.4. *Darstellung und Umlagerung von N*-(4-Methyl-[ $^{18}\text{O}$ ]phenylsulfonyloxy)-*N'*-(4-nitrophenyl)-*N'*-phenylbenzamidin: Die Umsetzung von 573 mg (3.00 mmol) 4-Methyl-[ $^{18}\text{O}$ ]benzolsulfonylchlorid (39.3%  $^{18}\text{O}_1$ , 3.3%  $^{18}\text{O}_2$ ) erfolgt analog zu 4.4. Isoliert werden:

*N*-[2-(4-Methyl-[ $^{18}\text{O}$ ]phenylsulfonyloxy)phenyl]-*N'*-(4-nitrophenyl)benzamidin, Ausb. 155 mg (11%).

*N*-[4-(4-Methyl-[ $^{18}\text{O}$ ]phenylsulfonyloxy)phenyl]-*N'*-(4-nitrophenyl)benzamidin, Ausb. 82 mg (5.6%).

#### $^{18}\text{O}$ -Bestimmung in den Umlagerungsprodukten

a) Aus dem Fragment-Ion  $m/e = 332$  (M - Tos): *ortho*-Derivat in der Phenolstellung 15.6%  $^{18}\text{O}$ , *para*-Derivat in der Phenolstellung 15.4%  $^{18}\text{O}$ .

b) Nach Friedel-Crafts-Spaltung von 175 mg (0.31 mmol) *ortho*-Derivat (vgl. 6.3.):  $^{18}\text{O}$ -Gehalt im Sulfon 28.5%  $^{18}\text{O}_1$ , 1.1%  $^{18}\text{O}_2$ .

- 1) A. Heesing, W. Kleine-Homann und W. Müllers, Chem. Ber. **113**, 152 (1980).
- 2) S. Oae und T. Sakurai, Tetrahedron **32**, 2289 (1976).
- 3) G. T. Tisue, M. Grassmann und W. Lwowski, Tetrahedron **24**, 999 (1968).
- 4) P. G. Gassman, G. A. Campbell und R. C. Frederick, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3884 (1972).
- 5) D. Gutschke und A. Heesing, Chem. Ber. **106**, 2379 (1973).
- 6) G. P. Ford und J. D. Scribner, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4281 (1981); A. I. Krylov und B. V. Stolyarov, J. Org. Chem. USSR **17**, 710 (1981).
- 7) D. Gutschke, A. Heesing und U. Heuschkel, Tetrahedron Lett. **1979**, 1363.
- 8) D. F. Paul und P. Haberfeld, J. Org. Chem. **41**, 3170 (1976).
- 9) M. W. Partridge und H. A. Turner, J. Chem. Soc. **1958**, 2086; V. J. Grenda, R. E. Jones, G. Gal und M. Sletzing, J. Org. Chem. **30**, 259 (1965).
- 10) W. Ried und A. Sinharay, Chem. Ber. **97**, 1214 (1964).
- 11) D. W. Brown, T. T. Nakashima und D. L. Rabenstein, J. Magn. Reson. **45**, 302 (1981).
- 12) J. M. Insole, J. Chem. Soc. C **1971**, 1712.
- 13) C. J. Collins, Chem. Soc. Rev. **4**, 251 (1975).
- 14) K. Shudo, T. Ohta und T. Okamoto, J. Am. Chem. Soc. **103**, 645 (1981), und dort zitierte Literatur.
- 15) Vorarbeiten wurden von N. Riad und B. Leimbach durchgeführt.
- 16) R. Galland und A. Heesing, Chem. Ber. **106**, 2580 (1973).
- 17) I. Ugi, F. Beck und U. Fetzer, Chem. Ber. **95**, 126 (1962).
- 18) R. Kuhn und F. Weygand, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 1969 (1936).
- 19) E. Bamberger und A. Rising, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 228 (1901).
- 20) F. Just, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**, 979 (1886).
- 21) R. Nietzki und O. Baur, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 2976 (1895).
- 22) L. H. Briggs, R. C. Cambie, I. C. Dean und P. S. Rutledge, Aust. J. Chem. **29**, 357 (1976).
- 23) L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. **394**, 59 (1912).
- 24) B. A. Geller und L. S. Samosvat, J. Gen. Chem. USSR **30**, 1594 (1960).
- 25) E. Bamberger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 2042 (1903).
- 26) W. R. Gaythwaite, J. Kenyon und H. Phillips, J. Chem. Soc. **1928**, 2280.

[276/82]