

# Cycloadditionen von Benzothiet und aromatischen Nitroso-Verbindungen

Klaus Saul<sup>a</sup>, Heinz-Ludwig Eckes<sup>a</sup>, Dominic Jacob<sup>b</sup> und Herbert Meier<sup>\*a</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz<sup>a</sup>,  
J.-J.-Becherweg 18–22, W-6500 Mainz, F.R.G.

Nirmala College<sup>b</sup>,  
Muvattupuzha, P.O. Box 686661, Kerala, India

Eingegangen am 22. September 1992

**Key Words:** Hetero Diels-Alder reactions / Regioselectivity / Ring contraction / Molecular dynamics

## Cycloaddition Reactions of Benzothiete and Aromatic Nitroso Compounds

The new heterocyclic ring systems 4*H*-3,1,2-benzoxathiazines **4** and 2,3-dihydro-1,2-benzothiazol 1-oxides **6** can be synthesized by cycloaddition of benzothiete (**1**) and aromatic nitroso

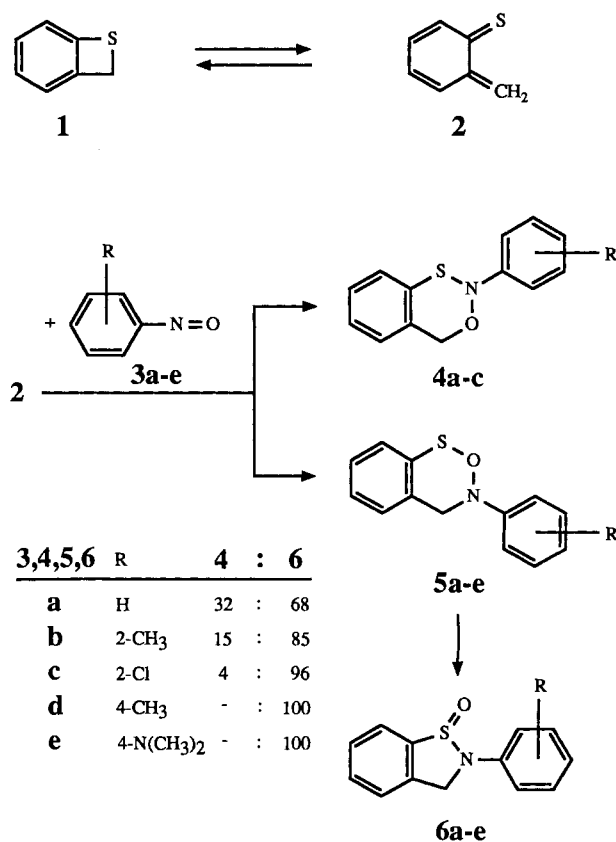
compounds **3**. The regioselectivity of the primary step and the secondary thermal or acid-catalyzed rearrangements are discussed.

Hetero-Diels-Alder-Reaktionen<sup>[1]</sup> sind für die Herstellung von Sechsring-Heterocyclen von großer Bedeutung. Benzothiet (**1**) hat sich in diesem Zusammenhang in den letzten Jahren als vielseitiger Baustein für die Bildung von Schwefel-Heterocyclen erwiesen<sup>[2–12]</sup>. Der Vierring von **1** kann thermisch oder photochemisch leicht geöffnet werden, wodurch ein hochreaktives 8 $\pi$ -Electronensystem **2** entsteht, wodurch ein hochreaktives 8 $\pi$ -Electronensystem **2** entsteht. Mit Hilfe von MO-Verfahren läßt sich der *periselektive* Angriff an den exocyclischen Positionen vorhersagen<sup>[8]</sup>. Die *Regioselektivität* bei [8 $\pi$  + 2 $\pi$ ]-Cycloadditionen mit unsymmetrischen 2 $\pi$ -Komponenten ist ebenfalls aus der FMO-Theorie abzuleiten. Theorie und Experiment stehen bei den Umsetzungen von **1** mit unsymmetrisch substituierten Alkenen und Alkinen in gutem Einklang<sup>[2,6,8]</sup>. Heterodienophile (C=N, C $\equiv$ N, C=O, C=S) zeigen in der Regel nur *eine* Additionsrichtung, wobei Orbitalkontrolle und Ladungskontrolle zur selben Vorhersage führen<sup>[4,9,10,11]</sup>. Sehr viel komplexer ist das *stereochemische* Verhalten<sup>[6]</sup>.

Im Rahmen dieser Untersuchung haben wir die Reaktion von aromatischen Nitroso-Verbindungen **3a–e** mit Benzothiet (**1**) eingehend studiert. Die Addition an der N–O-Doppelbindung kann prinzipiell zu 4*H*-3,1,2-Benzoxathiazinen **4** oder zu 4*H*-2,1,3-Benzoxathiazinen **5** führen (Schema 1). Die Grenzorbitaltheorie ergibt in diesem Fall keine eindeutige Priorität. Die HOMO(2)–LUMO(3)-Wechselwirkung spricht für die Bildung von **4**, die LUMO(2)–HOMO(3)-Wechselwirkung ist schwer zu beurteilen, da im obersten besetzten  $\pi$ -Orbital von **3** die Koeffizienten an N und O verschwinden, das NHOMO ungeeignete Symmetrie besitzt, und das höchste in Frage kommende  $\pi$ -Orbital zu LUMO(2) schon eine große Energiedifferenz  $\Delta E$  aufweist. Geht man von einem unsymmetrischen Übergangszustand mit bevorzugter Weich-Weich-Verknüpfung (S $\cdots$ N) aus, dann sollte **4** ebenfalls dominieren, die bessere Ladungsdelokalisierung in dipolaren Zwischenzuständen könnte allerdings für **5** sprechen. Tatsächlich erhält man aus **1** und Nitrosobenzol (**3a**) ein säulenchromatographisch trennbares 2:1-Gemisch zweier Produkte; eine *Sechsring-*

*struktur* besitzt davon allerdings nur die Unterschubkomponente **4a**, die ursprünglich als das Hauptprodukt angesehen wurde<sup>[5]</sup>. Die C–O-Verknüpfung ergibt sich eindeutig aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Signal von C-4 bei tiefem Feld ( $\delta = 74.9$ ). Im Hauptprodukt besitzt das Signal dieser Methylenkohlenstoff-Atoms eine um ca. 20 ppm hochfeldverschobene Lage bei  $\delta = 54.7$ . Im IR-Spektrum erkennt man eine S–O-Doppelbindungsvalenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 1040 \text{ cm}^{-1}$ . Die

Schema 1



dar aus abzuleitende Struktur eines 2,3-Dihydro-1,2-benzothiazol-1-oxids **6a** läßt sich durch eine Umlagerung des primären Cycloaddukts **5a** erklären<sup>[13]</sup>.

Die Regioselektivität ist bei Cycloadditionen von Nitrosoarenen häufig nicht sehr ausgeprägt und wird außerdem erheblich durch Substituenteneffekte beeinflusst<sup>[1,15,16]</sup>. Das zeigt sich auch bei den übrigen hier eingesetzten Nitrosobenzolen **3b–e**. Der Anteil an **4** nimmt in der in Schema 1 angegebenen Reihenfolge ab. Die relativen Ausbeuten an **4a–c** und **6a–c** entsprechen absoluten Ausbeuten bezogen auf **1**, wenn **3a–c** im Überschuß eingesetzt wird (Molverhältnis 10:1). Bei einem Molverhältnis 3:1 zwischen 3:1 und 1:2 sinken die Absolutausbeuten an Cycloaddukten ab, da dann die Dimerisierung von **1** in 1,5-Dibenzo[*b,f*]dithiocin stärker ins Gewicht fällt<sup>[2,5]</sup>. Aus **3d, e** entstehen nur die

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der 2-Aryl-4*H*-3,1,2-benzoxathiazine **4a–c** und der 2-Aryl-2,3-dihydro-1,2-benzothiazol-1-oxide **6a–e** ( $\delta$ -Werte in CDCl<sub>3</sub> bezogen auf TMS als int. Standard)

CH <sub>2</sub> (AB mit $ ^2J $ in Hz)	aromat. H und CH <sub>3</sub>
<b>4a</b> 5.25/5.55 (12.5)	6.88 (3H), 7.06 (2H), 7.24 (1H), 7.41 (2H), 7.60 (1H)
<b>4b</b> 5.28/5.59 (13.3)	6.80 (2H), 6.88 (1H), 6.99 (1H), 7.27 (1H), 7.43 (2H), 7.60 (1H), 2.23 (CH <sub>3</sub> )
<b>4c</b> 5.32/5.64 (12.8)	6.80–7.50 (7H), 7.71 (1H)
<b>6a</b> 4.85/5.23 (15.2)	7.05 (1H), 7.31 (4H), 7.50 (3H), 7.80 (1H)
<b>6b</b> 4.68/5.35 (14.9)	7.22 (3H), 7.49 (4H), 7.83 (1H), 2.34 (CH <sub>3</sub> )
<b>6c</b> 4.89/5.30 (14.5)	7.29 (2H), 7.50 (4H), 7.66 (1H), 7.82 (1H)
<b>6d</b> 4.88/5.28 (14.4)	7.17 (2H), 7.24 (2H), 7.54 (3H), 7.85 (1H), 2.37 (CH <sub>3</sub> )
<b>6e</b> 4.82/5.28 (14.8)	6.77 (2H), 7.29 (2H), 7.51 (3H), 7.81 (1H), 2.92 (CH <sub>3</sub> )

Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR-Daten der 2-Aryl-4*H*-3,1,2-benzoxathiazine **4a–c** und der 2-Aryl-2,3-dihydro-1,2-benzothiazol-1-oxide **6a–e** ( $\delta$ -Werte in CDCl<sub>3</sub> bezogen auf TMS als int. Standard)

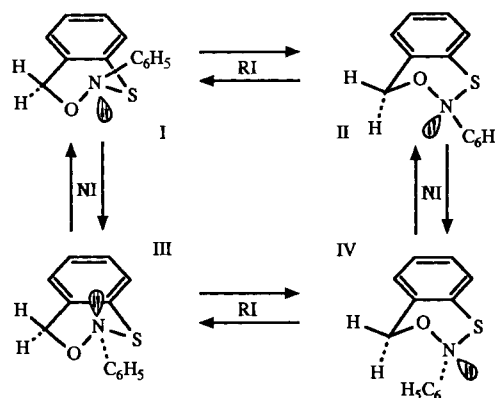
CH <sub>2</sub>	aromat. CH	aromat. C <sub>q</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>4a</b>	121.9, 122.6, 122.8, 125.0, 128.4, 128.7, 131.6	137.6, 140.2, 149.0	–
<b>4b</b>	121.8, 122.0, 122.9, 124.8, 126.0, 128.8, 129.9, 131.7	132.0, 138.4, 140.6, 147.7	18.3
<b>4c</b>	121.8, 123.8, 125.3, 126.9, 129.0, 129.5, 131.9 <sup>[a]</sup>	–	–
<b>6a</b>	116.4, 122.2, 123.2, 124.3, 128.5, 129.4, 131.4	138.1, 141.7, 144.4	–
<b>6b</b>	123.1, 124.3, 126.9, 127.7, 128.5, 128.6, 131.0, 131.1	136.4, 139.2, 139.3, 146.9	18.1
<b>6c</b>	123.1, 124.4, 127.8, 128.6, 128.7, 130.0, 130.5, 131.2	132.7, 138.4, 139.1, 146.6	–
<b>6d</b>	117.5, 123.4, 124.7, 128.8, 130.2, 131.6	132.5, 138.7, 139.5, 145.3	20.6
<b>6e</b>	113.8, 121.8, 123.2, 124.4, 128.6, 131.1	131.5, 139.2, 146.3, 148.1	40.9

<sup>[a]</sup> Signale teilweise verdeckt.

Umlagerungsprodukte **6d, e**. Die Ausbeuten sind aber im Gegensatz zu den nahezu quantitativen Cycloadditionen bei **a–c** gering. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten von **4** und **6** sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Die Methylen-Protonen liefern in beiden Verbindungsreihen ein AB-Spinmuster. Bei **4** zeigt sich jedoch schon bei Raumtemperatur im Tieffeldteil A ( $\delta = 5.60 \pm 0.05$ ) eine Signalverbreiterung. <sup>1</sup>H-NMR-Messungen mit variabler Temperatur haben wir mit **4a** in C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> durchgeführt. Bei 318 K beobachtet man ein AB-System aus vier scharfen Linien ( $\delta = 5.23/5.52$ ). Bei 298 K sind nur mehr die beiden Linien des Hochfeldteils B scharf, die erst bei ca. 278 K breiter werden. Weiteres Abkühlen führt zu zwei getrennten AB-Systemen; bei 233 K mißt man folgende chemischen Verschiebungen:  $\delta(A_1) = 5.71$ ,  $\delta(B_1) = 5.36$ ,  $\delta(A_2) = 5.48$ ,  $\delta(B_2) = 5.25$ . Die Kopplungskonstanten sind unverändert  $^2J(A_1B_1) = ^2J(A_2B_2) = ^2J(AB) = -12.5 \pm 0.3$  Hz. Die Integration der Signale liefert ein Verhältnis 45:55. Aus den Koalenztemperaturen von 270 K für A<sub>1</sub>/A<sub>2</sub> und 263 K für B<sub>1</sub>/B<sub>2</sub> kann eine freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger = 53.5 \pm 6$  kJ mol<sup>-1</sup> abgeschätzt werden. Die Diastereotopie der beiden Methylen-Protonen an C-4 von **4** ist mit zwei moleküldynamischen Prozessen in Einklang zu bringen – nämlich mit der Ringinversion (RI) des nichtebenen 4*H*-3,1,2-Oxathiazin-Rings und mit der Inversion (NI) am Stickstoff-Atom N-2. Beide Prozesse sind in Schema 2 veranschaulicht. Die Konformeren I und IV bzw. II und III stellen je ein Enantiomerenpaar dar.

Schema 2

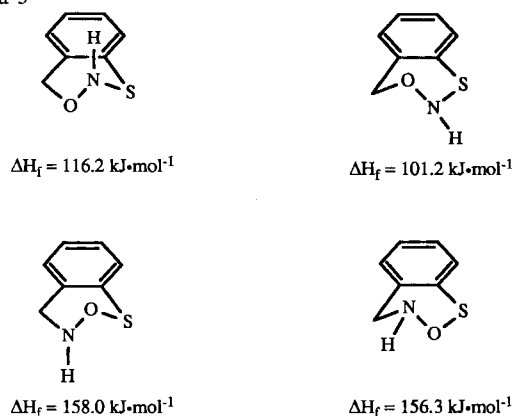


Bei tiefen Temperaturen beobachtet man getrennte Signale der Diastereomeren. Erwärmen führt dazu, daß zunächst einer der beiden moleküldynamischen Prozesse im Sinn der NMR-Zeitskala schnell wird. Aufgrund der Ergebnisse an verwandten Verbindungen<sup>[11]</sup> nehmen wir an, daß es sich dabei um die Ringinversion handelt. Die Aktivierungsschwelle der N-Inversion sollte durch die Nachbarschaft von zwei Heteroatomen mit freien Elektronenpaaren erheblich erhöht sein. Die gemittelten Signale von I und II entsprechen in achiraler Umgebung den gemittelten Signalen von III und IV, da sich die beiden Konformationen dann wie Bild und Spiegelbild verhalten; die Methylen-Protonen sind aber immer noch diastereotop. Ihre chemische Äquivalenz (Enantiotopie) würde erst erreicht, wenn Ringinver-

sion und N-Inversion schnell im Sinn der NMR-Zeitskala würden. Bei 318 K gibt es dafür noch kein Anzeichen. Bei starkem Erwärmen beginnen sich die Verbindungen **4** zu zersetzen.

Die MNDO-Rechnung<sup>[17]</sup> an den Grundkörpern, die sich formal aus der Addition von HNO am Benzothiet ergeben, zeigt, daß **4** eine niedrigere Bildungsenthalpie besitzt als **5**, und daß die Konformationen mit äquatorial-ständigem Wasserstoff-Atom am Stickstoff-Atom etwas günstiger sind als die mit axial-ständigem.

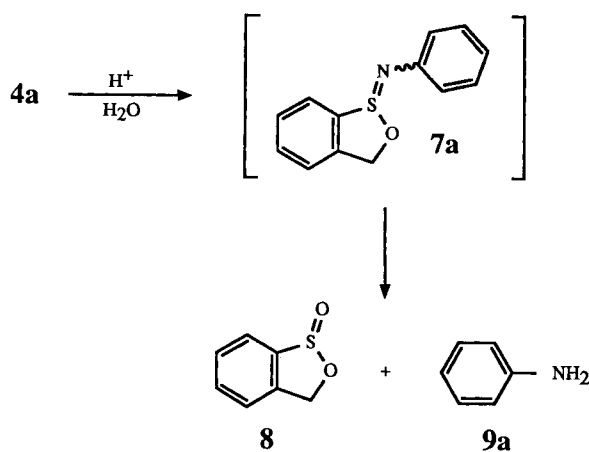
Schema 3



Demgemäß kann man annehmen, daß die Konformation II und ihr Enantiomeres III (in Schema 2) im Gleichgewicht gegenüber I/IV leicht bevorzugt sind. Das für **4a** bei 233 K experimentell gefundene Konformerenverhältnis entspricht einer  $\Delta G^\ddagger$ -Differenz von  $0.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Die Primäraddukte **4** sind im Gegensatz zu **5** bei den vorhandenen Reaktionsbedingungen stabil; bei Säurekatalyse tritt jedoch bereits bei Raumtemperatur eine Spaltung zu 3*H*-2,1-Benzoxathiol-1-oxid (**8**) und Anilin auf. Die hydrolyseempfindliche Imino-Verbindung **7a** läßt sich (vermutlich in protonierter Form) als Intermediat annehmen. Zur präparativen Herstellung von Sultin **8** eignen sich besser die Methoden von Durst et al.<sup>[18,19]</sup>, da die Reinausbeute aus **4** gering ist.

Schema 4



Für die Unterstützung der Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

## Experimenteller Teil

IR: Preßlinge in KBr oder Lösungen in Chloroform; Beckman Acculab 4. — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AM 400; CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel und interner Standard ( $\delta = 7.24$  bzw. 77.00). — MS: MAT 711 und CH 7A der Firma Varian, 70 eV.

Umsetzung von Benzothiet (**1**) mit Nitrosoarenen **3a–e**: Eine Lösung von 244 mg (2.0 mmol) **1** und 20 mmol **3a–c** in 150–250 ml wasserfreiem *n*-Hexan wird unter Ar so lange zum Rückfluß erhitzt, bis laut DC-Kontrolle (Kieselgel, Toluol) kein **1** mehr nachzuweisen ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand an einer Kieselgelsäule (100 × 3 cm) mit Toluol/Essigester (5:1). Nach überschüssigem **3a–c** werden zunächst **4a–c** und danach **6a–c** eluiert. Die Rohausbeuten betragen: 144 mg (32%) **4a** und 307 mg (67%) **6a** bei Einsatz von 2.14 g **3a**, 70 mg (15%) **4b** und 398 mg (85%) **6b** bei Einsatz von 2.42 g **3b**, 20 mg (4%) **4c** und 466 mg (95%) **6c** bei Einsatz von 2.83 g **3c**. Bei einem Molverhältnis 1:3 = 2:3 sinken die Ausbeuten auf 28% **4a**/60% **6a**, 11% **4b**/63% **6b** und 3% **4c**/82% **6c** ab. Die Produktverteilung 4:6 ändert sich dabei nicht. Die Umsetzung 1 + **3a** wurde auch bei dem umgekehrten Molverhältnis 1:3 = 2:1 untersucht. Die Prozentausbeuten entsprechen dabei dem 2:3-Experiment. Die Umsetzung von **3d** und **3e** mit **1** im Molverhältnis 1:2 unter den selben Bedingungen liefert **6d** bzw. **6e** in geringen Ausbeuten: 49 mg (10%) **6d** aus 242 mg (2.0 mmol) **3d**, 44 mg (8%) **6e** aus 300 mg (2.0 mmol) **3e**. Die nach der Säulenchromatographie isolierten Produkte sind ziemlich rein, lediglich **4c** enthält eine Verunreinigung C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>CINOS, deren NMR-Signale die von **4c** teilweise überdecken (vgl. Tab. 2). Zur weiteren Reinigung werden die Feststoffe **6a–e** aus Ether umkristallisiert. Gegebenenfalls gibt man etwas *n*-Hexan hinzu, bis die Löslichkeitsgrenze knapp unterhalb des Siedepunkts erreicht ist.

2-Phenyl-4*H*-3,1,2-benzoxathiazin (**4a**): Farbloses Öl. — IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu} = 1580 \text{ cm}^{-1}$ , 1470, 1230, 1250, 1045, 955, 755, 700. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 229 (100) [ $M^{+}$ ] 154 (45), 138 (38), 137 (64), 109 (24), 91 (20), 77 (24).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NOS (229.3) Ber. C 68.09 H 4.83 N 6.11  
Gef. C 67.79 H 4.99 N 6.30

2,3-Dihydro-2-phenyl-1,2-benzothiazol-1-oxid (**6a**): Farblose Kristalle, Schmp. 149°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1590 \text{ cm}^{-1}$ , 1490, 1305, 1280, 1110, 1070, 1050, 750, 740, 680. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 229 (100) [ $M^{+}$ ], 212 (73), 180 (20), 154 (35), 138 (15), 137 (67), 123 (24), 77 (63).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NOS (229.3) Ber. C 68.09 H 4.83 N 6.11  
Gef. C 67.94 H 4.93 N 6.07

2-(2-Methylphenyl)-4*H*-3,1,2-benzoxathyiazin (**4b**): Farbloses Öl. — IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu} = 1460 \text{ cm}^{-1}$ , 1225, 1100, 945. — MS (FD):  $m/z$  (%) = 243 (100) [ $M^{+}$ ].

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NOS (243.3) Ber. C 69.11 H 5.38 N 5.76  
Gef. C 69.13 H 5.38 N 5.78

2,3-Dihydro-2-(2-methylphenyl)-1,2-benzothiazol-1-oxid (**6b**): Farblose Kristalle, Schmp. 104°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1480 \text{ cm}^{-1}$ , 1435, 1255, 1110, 1065, 770, 750. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 243 (43) [ $M^{+}$ ], 226 (100), 137 (82), 109 (29), 91 (46), 77 (13).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NOS (243.3) Ber. C 69.11 H 5.38 N 5.76  
Gef. C 68.96 H 5.38 N 5.73

2-(2-Chlorphenyl)-4*H*-3,1,2-benzoxathiazin (**4c**): Ölige Flüssigkeit, die von der oben erwähnten Verunreinigung nicht zu trennen war. Zu den NMR-Daten vgl. Tab. 1 und 2.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>CINOS Ber. 263.0171 Gef. 263.0184 (MS)

2-(2-Chlorphenyl)-2,3-dihydro-1,2-benzothiazol-1-oxid (**6c**): Farblose Kristalle, Schmp. 118 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1460, 1070, 1060, 1050, 750. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 263 (62) [ $M^{++}$ ], 246 (51), 156 (36), 137 (100), 109 (57).

$C_{13}H_{10}ClNOS$  (263.7) Ber. C 59.21 H 3.82 N 5.31  
Gef. C 59.19 H 3.92 N 5.36

2,3-Dihydro-2-(4-methylphenyl)-1,2-benzothiazol-1-oxid (**6d**): Farblose Kristalle, Schmp. 154 °C. – IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 1490 cm<sup>-1</sup>, 1290, 1255, 1065, 1040, 795. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 243 (78) [ $M^{++}$ ], 226 (100), 137 (94), 109 (44), 91 (48), 77 (23).

$C_{14}H_{13}NOS$  (243.3) Ber. C 69.11 H 5.38 N 5.76  
Gef. C 68.91 H 5.60 N 6.06

2,3-Dihydro-2-(4-dimethylaminophenyl)-1,2-benzothiazol-1-oxid (**6e**): Kristalle vom Schmp. 147 °C. – IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 1500 cm<sup>-1</sup>, 1260, 1070, 1040, 805. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 272 (4) [ $M^{++}$ ], 135 (100), 109 (31), 77 (26).

$C_{15}H_{16}N_2OS$  (272.4) Ber. C 66.14 H 5.92 N 10.28  
Gef. C 66.01 H 6.07 N 10.21

Säurekatalysierte Spaltung von 2-Phenyl-4H-3,1,2-benzoxathiazin (**4a**): Eine Lösung von 230 mg (1.0 mmol) **4a** in 50 ml Chloroform wird mit 1 Tropfen Trichloroessigsäure versetzt und 18 h bei Raumtemp. gerührt. Die ursprünglich farblose Lösung wird tief violett. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden vom Rohprodukt <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen, die ein Gemisch von **8**, **9a** und Polymeren zeigen. Zur Isolierung von **8** wird der Rückstand zweimal säulenchromatographisch (30 × 1 cm Kieselgel; Chloroform) gereinigt. Man erhält 20 mg (13%) **8**. Die Verbindung ist mit der in Lit.<sup>[18,19]</sup> identisch. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.55/5.99 (AB, 2H, <sup>2</sup>J = -13.5 Hz, 3-H), 7.49 (m, 2H, arom. H), 7.58 (m, 1H, arom. H), 7.55 (m, 1H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 78.4 (C-3), 121.9/123.4/129.2/132.2 (C-4,5,6,7), 138.1 (C-3a), 147.0 (C-7a). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 154 (100) [ $M^{++}$ ], 138 (10) [ $M^{++}$  –

O], 137 (80) [ $M^{++}$  – OH], 90 (99) [ $M^{++}$  – SO<sub>2</sub>], 89 (91), 78 (93), 77 (37). – Die säurekatalysierte Spaltung von **4b** verläuft analog.

<sup>[1]</sup> D. L. Boger, S. M. Weinreb, *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, San Diego, 1987.

<sup>[2]</sup> K. Kanakarajan, H. Meier, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 881–883.

<sup>[3]</sup> K. Kanakarajan, H. Meier, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 244.

<sup>[4]</sup> D. Jacob, H. Meier, *J. Heterocyclic Chem.* **1986**, *23*, 1085–1086.

<sup>[5]</sup> D. Jacob, H.-P. Niedermann, H. Meier, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5703–5706.

<sup>[6]</sup> H. Meier, H.-L. Eckes, H.-P. Niedermann, H. Kolshorn, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1040–1042; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1046–1048.

<sup>[7]</sup> H.-P. Niedermann, H.-L. Eckes, H. Meier, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 155–158.

<sup>[8]</sup> H. Meier, M. Schmidt, H.-L. Eckes, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1545–1550 und 2209.

<sup>[9]</sup> M. Schmidt, H. Meier, H.-P. Niedermann, R. Mengel, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1143–1148.

<sup>[10]</sup> M. Schmidt, H. Meier, S. A. Saleh, *J. Heterocyclic Chem.* **1991**, *28*, 573–575.

<sup>[11]</sup> H. Meier, K. Saul, R. Mengel, H.-P. Niedermann, *J. Heterocyclic Chem.* **1991**, *28*, 843–848.

<sup>[12]</sup> H.-L. Eckes, H.-P. Niedermann, H. Meier, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 377–381.

<sup>[13]</sup> Prinzipiell könnte auch eine N-Oxid-Struktur intermediär auftreten. Die Ringverengung entspräche dann einer Umkehrung der Meisenheimer-Umlagerung; vgl. dazu Lit.<sup>[14]</sup>

<sup>[14]</sup> R. A. W. Johnstone, *Mech. Mol. Migr.* **1969**, *2*, 249–266.

<sup>[15]</sup> G. Kresze, H. Härtner, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 650–658; G. Kresze, J. Firl, *Top. Curr. Chem.* **1963**, *11*, 245–284.

<sup>[16]</sup> M. Haber, U. Pindur, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1925–1936.

<sup>[17]</sup> M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899–4907; M. J. S. Dewar, M. L. McKee, H. S. Rzepa, *ibid.* **1978**, *100*, 3607.

<sup>[18]</sup> N. K. Sharma, F. De Reinach-Hirtzbach, T. Durst, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 3012–3025.

<sup>[19]</sup> T. Durst, J. C. Huang, N. K. Sharma, D. J. H. Smith, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 512–516.

[361/92]