

# Cycloadditionen von 2*H*-Benzo[*b*]thiet und Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen

Dieter Gröschl<sup>a</sup>, Hans-Peter Niedermann<sup>b</sup> und Herbert Meier<sup>\*\*a</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz<sup>a</sup>,  
J.-J.-Becherweg 18–22, D-55099 Mainz, Germany

Cyanamid Forschung GmbH<sup>b</sup>,  
D-55270 Schwabenheim, Germany

Eingegangen am 7. Januar 1994

**Key Words:** Hetero Diels-Alder reactions / Chemoselectivity / Regioselectivity / Stereoselectivity

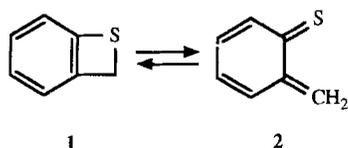
## Cycloaddition Reactions of 2*H*-Benzo[*b*]thiete and Compounds with Cumulated Double Bonds

*o*-Thiobenzoquinone methide (**2**), generated by thermal ring opening of 2*H*-benzo[*b*]thiet (**1**), reacts with allene **3**, ketene imine **7**, the carbodiimides **9a–c**, and the *N*-sulfinylamines **11a–c** in highly specific [ $8\pi + 2\pi$ ] cycloaddition processes to

form novel types of heterocyclic systems **4**, **8**, **10a–c**, and **12a–c** with exocyclic double bonds. The 1:1 adduct **4** can add a further molecule of allene to yield the spiro compounds **5** and **6**.

2*H*-Benzo[*b*]thiet (**1**) und seine Derivate stellen gut zugängliche<sup>[1–7]</sup> und vielseitige Reagenzien für die Herstellung von Schwefel-Heterocyclen dar<sup>[8,9]</sup>. Ausschlaggebend dafür ist die leichte thermische oder photochemische Öffnung des Vierrings. Das dabei gebildete *o*-Thiobenzoquinonmethid (**2**) ist ein hochreaktives  $8\pi$ -Elektronensystem, das periselectiv an den exocyclischen Positionen mit einer Vielzahl von  $2\pi$ -Komponenten (C=C, C≡C, C=N, C≡N, C=O, C=S, N=O, P=S, etc.) reagieren kann<sup>[9]</sup>. In Hetero-Diels-Alder-Reaktionen<sup>[10]</sup> entstehen dabei benzoanellierte Heterocyclen mit Schwefel- und möglicherweise weiteren Heteroatomen im Sechsring.

Schema 1



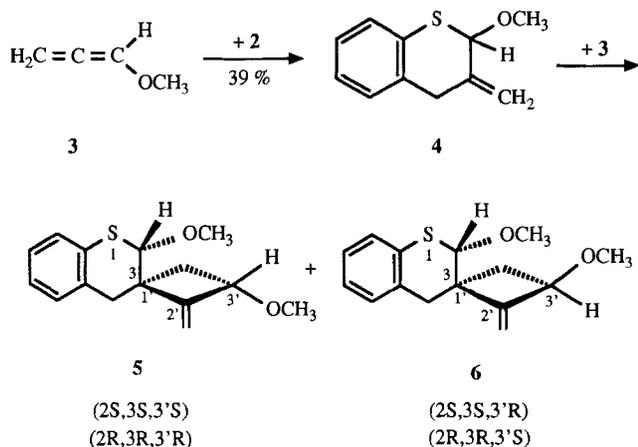
Im Rahmen dieser Untersuchungen haben wir nun kumulierte Doppelbindungssysteme auf ihre Reaktivität gegenüber **2** geprüft.

Bei 1-Methoxypropadien (**3**) stellt sich die Frage, ob die elektronenreichere Doppelbindung zwischen C-1 und C-2 oder die sterisch günstigere Doppelbindung zwischen C-2 und C-3 reagiert. Die chemo- und regioselective Bildung von 3,4-Dihydro-2-methoxy-3-methylen-2*H*-1-benzothiopyran (**4**) steht im Einklang mit der nach der FMO-Theorie dominierenden Korrelation LUMO (**2**) – HOMO (**3**), was auf das energetisch sehr tief liegende LUMO (–1.64 eV) von **2** zurückgeht<sup>[11]</sup>. Die exocyclische Doppelbindung von **4** könnte in der Lage sein, mit einem zweiten Molekül 2*H*-

Benzo[*b*]thiet (**1**) eine weitere [ $2\pi + 8\pi$ ]-Cycloaddition einzugehen; interessanterweise beobachteten wir jedoch bei einem großen Überschuß von **3** eine nachfolgende Cycloaddition vom Typ [ $2\pi + 2\pi$ ], wobei die elektronenarme Doppelbindung von **4** mit der elektronenreichen Doppelbindung von **3** reagiert. Aus dem Racemat von **4** entstehen die Enantiomerenpaare der diastereoisomeren Spiroverbindungen **5** und **6**. Von den  $2^3 = 8$  möglichen Stereoisomeren werden nur die vier in Schema 2 angegebenen Isomeren gefunden. Der zweite Angriff des Allens erfolgt stereoselektiv von der zur 2-Methoxy-Gruppe in **4** entgegengesetzten Seite. Die Stereoselektivität bezüglich der 3'-Methoxy-Gruppe ist relativ gering (**5**:**6** = 72:28). Zur Strukturaufklärung der säulenchromatographisch schwer trennbaren Reaktionsprodukte **5** und **6** wurden 2D-NMR- und NOE-Messungen durchgeführt. Während die Regioselectivität beider Cycloadditionen an den Kopplungen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren direkt zu erkennen ist, läßt sich die Stereoselektivität mit Hilfe des Kern-Overhauser Effektes festlegen. Einstrahlung bei  $\delta = 4.48$  (2-H) zeigt bei **5** positive NOE's für 3'-H ( $\delta = 4.40$ ) und das dazu *cis*-ständige 4'-H ( $\delta = 2.30$ ). Die geminalen Protonen an C-4' lassen sich an Hand der vicinalen Kopplungen zu 3'-H unterscheiden. Die größere Kopplungskonstante (7.7 gegenüber 5.5 Hz) zeigt die *cis*-Stellung der Vierringprotonen an. Einen analogen Kern-Overhauser-Effekt findet man im umgekehrten Experiment bei Einstrahlung bei  $\delta = 4.40$  (3'-H). Das beweist, daß 2-H und 3'-H auf derselben Seite des Vierrings liegen. Bei **6** läßt sich auf diese Weise die umgekehrte Konfiguration an C-3' nachweisen.

In Konkurrenz zur gewünschten Cycloaddition findet insbesondere bei wenig reaktiven  $2\pi$ -Komponenten eine [ $8\pi + 8\pi$ ]-Cyclodimerisierung von 2*H*-Benzo[*b*]thiet (**1**) zu

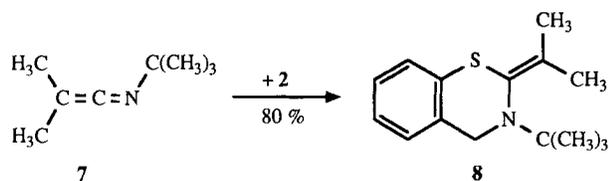
Schema 2



6*H*,12*H*-Dibenzo[*b,f*][1,5]dithiocin statt, das sich allerdings durch eine Vakuum-Blitz-Pyrolyse (FVP) wieder in **1** zurückverwandeln läßt<sup>[9]</sup>.

Während Ketene wie Diphenylketen nicht mit **1** reagieren, erhält man mit dem Ketenimin **7** chemo- und regioselektiv in guter Ausbeute 3-*tert*-Butyl-3,4-dihydro-2-isopropyliden-2*H*-1,3-benzothiazin (**8**). Eine im Sinn der NMR-Zeitskala schnelle Inversion des Thiazinrings und der Konfiguration am Stickstoffatom sollte zur chemischen Äquivalenz der geminalen Protonen an C-4 führen. 2,2,3-Trialkylsubstituierte 3,4-Dihydro-2*H*-1,3-benzothiazine zeigen dieses Verhalten<sup>[12]</sup>, bei **8** findet man jedoch für 4-H im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur ein AB-System ( $\delta = 4.02$  und  $4.23$ ) mit einer geminalen Kopplung  $^2J = -17.5$  Hz. Durch das starre Strukturelement der Isopropylidengruppe wird die Moleküldynamik offensichtlich eingeschränkt.

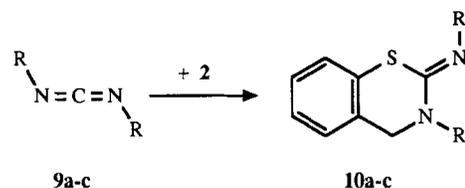
Schema 3



Auch die CN-Doppelbindungen von Carbodiimiden **9a-c** eignen sich für Cycloadditionen mit **1**. Es entstehen die 3,4-Dihydro-2*H*-1,3-benzothiazin-2-imine **10a-c**. Aliphatisch substituierte Carbodiimide **9a, b** liefern höhere Ausbeuten als die Diphenylverbindung **9c**. Auffällig ist die chemische Äquivalenz der Protonen an C-4 im Raumtemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Im Gegensatz zu **8** ist die Moleküldynamik bei **10** offensichtlich nicht eingeschränkt. Wir schließen daraus, daß die exocyclische CN-Doppelbindung (*Z*)-Konfiguration besitzt.

Außer den bisher angeführten linearen Kumulenen und Heterokumulenen haben wir auch die gewinkelten *N*-Sufinylamine **11a-c** eingesetzt. Sie führen in chemo- und regioselektiven  $[8\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen zu den 3,4-Dihydro-1,2,3-benzodithiazin-2-oxiden **12a-c**. Aromatische Reste R

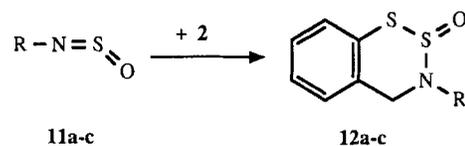
Schema 4



	R	% Ausb.
a	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	72
b	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	61
c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	24

sind dabei günstiger als aliphatische. Eine Cycloaddition an der SO-Doppelbindung kann wegen der SO-Streckschwingung bei ca.  $1065\text{ cm}^{-1}$  ausgeschlossen werden. Außerdem beobachtet man im Massenspektrum einen intensiven Fragmentpeak  $[M^{+} - \text{SO}]$ , der ebenfalls nicht mit der Struktur eines 2,1,3- oder eines 3,1,2-Oxadithiazinsystems vereinbar wäre. Schwieriger ist die Entscheidung der Regioselektivität, die mit Hilfe des Kern-Overhauser-Effektes getroffen wurde. Strahlt man bei  $\delta = 6.80$  in das Signal der *o*-ständigen Protonen des Anilinrestes von **12b** ein, dann mißt man im NOE-Differenzspektrum einen Intensitätszuwachs für das *cis*-ständige Proton 4-H. Das spricht für ein 1,2,3-Benzodithiazin-2-oxid und wäre mit der alternativen Konstitution eines 1,3,2-Benzodithiazin-3-oxids nur schwer zu vereinbaren. Die geminalen Protonen 4-H bilden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein AB-System mit einer Kopplung  $^2J$  von 15–16 Hz; lediglich bei **12a** sind die beiden Protonen zufällig isochron. Formal handelt es sich bei **10** um Derivate der Kohlensäure und bei **12** um Derivate der Schwefligen Säure.

Schema 5



	R	% Ausb.
a	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	32
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	71
c	4-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	81

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

### Experimenteller Teil

IR: KBr-Preßlinge, Lösung in Chloroform oder in reiner Phase, 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 ( $\delta = 7.2399$  bzw.  $76.999$ ). – MS: CH7A der Firma Varian und MAT 95 Finnigan, 70 eV Ionisierungsenergie.

Herstellung der nicht kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen nach Literaturangaben: **7**<sup>[13]</sup>, **9c**<sup>[14]</sup>, **11a–c**<sup>[15]</sup>.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Cycloadditionen: 244 mg (2.0 mmol) 2*H*-Benzo[*b*]thiet (**1**) und 2.0–10.0 mmol 2π-Komponente **3**, **7**, **9a–c** oder **11a–c** werden in 10–15 ml Toluol 4–10 h auf 100–110°C erhitzt, bis laut DC-Kontrolle (Kieselgel/Toluol) **1** verbraucht ist. Nach Einengen im Rotationsverdampfer wird der Rückstand an einer Kieselgelsäure (3 × 70 cm) chromatographiert. Als mobile Phase bewährt sich Toluol, dem bei Anwesenheit polarer Gruppen Essigsäure-ethylester im Verhältnis 30:1 bis 2:1 zuge-mischt werden kann.

3,4-Dihydro-2-methoxy-3-methylen-2*H*-1-benzothiopyran (**4**) und 2,3'-Dimethoxy-2'-methylen-spiro[2*H*-1-benzothiopyran-3(4*H*),1'-cyclobutan] (**5/6**): Aus 244 mg (2.0 mmol) **1** und 700 mg (10.0 mmol) Methoxyallen (**3**) erhält man bei der Chromatographie der Reihe nach 79 mg (21%) **4** und 92 mg (18%) **5** und **6**. (Die Stereoisomeren **5** und **6** lassen sich anreichern, aber nicht vollständig trennen.) Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopierte Analyse ergibt ein Verhältnis **5:6** = 72:28.

**4**: Ockerfarbendes Öl. – IR (reine Phase):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup>, 1460, 1430, 1080, 1060, 740. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.43/3.80 (AB, <sup>2</sup>*J* = -17.5 Hz, 2H, 4-H), 3.45 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.01, s, 1H/5.11, s, 1H (olef. CH<sub>2</sub>), 5.16 (s, 1H, 2-H), 7.00–7.15 (m, 4H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 34.1 (C-4), 55.7 (OCH<sub>3</sub>), 85.4 (C-2), 110.9 (*exo*-CH<sub>2</sub>), 125.0/126.5/127.1/129.2 (C-5,6,7,8), 130.3/133.8 (C-4a,-8a), 140.7 (C-3). – MS, *m/z* (%): 192 (100) [M<sup>+</sup>], 161 (87) [M<sup>+</sup> - OCH<sub>3</sub>], 160 (75), 147 (53), 134 (52), 115 (33). – C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>OS (192.3): ber. C 68.71, H 6.29; gef. C 68.52, H 6.12.

**5/6**: Ockerfarbendes Öl. – MS, *m/z* (%): 262 (77) [M<sup>+</sup>], 230 (20), 215 (20), 199 (34), 198 (37), 197 (26), 177 (23), 134 (29), 115 (97), 91 (100). – C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S (262.4): ber. C 68.67, H 6.92; gef. C 68.96, H 6.76.

**5**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.80 (A von ABX, <sup>2</sup>*J* = -12.6, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz, 1H, 4'-H), 2.30 (B von ABX, <sup>2</sup>*J* = 12.6, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, 1H, 4'-H), 4.40 (X von ABX, 1H, 3'-H), 2.75/3.37 (AB, <sup>2</sup>*J* = -16.5 Hz, 2H, 4-H), 3.30 (s, 3H, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.44 (s, 3H, 2-OCH<sub>3</sub>), 4.48 (s, 1H, 2-H), 5.25/5.27 (AB, <sup>1</sup>*J* = 2.2 Hz, 2H, *exo*-CH<sub>2</sub>), 6.97–7.07 (m, 4H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 35.2/37.4 (C-4, C-4'), 44.5 (C-1'), 55.7/56.8 (OCH<sub>3</sub>), 75.7 (C-3'), 88.2 (C-2), 109.5 (*exo*-CH<sub>2</sub>), 124.4/126.2/126.5/130.9 (C-5,6,7,8), 130.3/131.7 (C-4a, -8a), 154.5 (C-2').

**6**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.80 (A von ABX, <sup>2</sup>*J* = 12.4, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz, 1H, 4'-H), 2.08 (B von ABX, <sup>2</sup>*J* = -12.4, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, 1H, 4'-H), 4.40 (X von ABX, 1H, 3'-H), 2.61/3.35 (AB, <sup>2</sup>*J* = -16.6 Hz, 2H, 4-H), 3.30 (s, 3H, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.46 (s, 3H, 2-OCH<sub>3</sub>), 4.59 (s, 1H, 2-H), 5.20/5.37 (AB, <sup>1</sup>*J* = 2.3 Hz, 2H, *exo*-CH<sub>2</sub>), 6.97–7.07 (arom. H)<sup>[16]</sup>.

3-*tert*-Butyl-3,4-dihydro-2-isopropyliden-2*H*-1,3-benzothiazin (**8**): Aus 244 mg (2.0 mmol) **1** und 250 mg (2.0 mmol) *N*-*tert*-Butyldimethylketenimin (**7**) erhält man 396 mg (80%) **8** als gelbes Öl. – IR (reine Phase):  $\tilde{\nu}$  = 2970 cm<sup>-1</sup>, 1435, 1360, 1195, 1070, 740. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.10 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.02/4.23 (AB, <sup>2</sup>*J* = -17.5 Hz, 2H, 4-H), 6.94–7.13 (m, 4H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 19.7/21.2 (CH<sub>3</sub> von Isopropyliden), 28.4 (CH<sub>3</sub> von *t*Bu), 50.0 (C-4), 56.9 (Cq), 124.1/126.2/126.5/126.7 (C-5,6,7,8), 130.3/131.1/132.0/134.7 (Cq). – MS, *m/z* (%): 247 (32) [M<sup>+</sup>], 191 (63), 123 (100), 57 (50). – C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NS (247.4): ber. C 72.82, H 8.56, N 5.66; gef. C 73.11, H 8.34, N 5.55.

3,4-Dihydro-*N*,3-diisopropyl-2*H*-1,3-benzothiazin-2-imin (**10a**): Aus 244 mg (2.0 mmol) **1** und 277 mg (2.2 mmol) Diisopropylcar-

bodiimid (**9a**) werden 357 mg (72%) **10a** als gelbe Kristalle vom Schmp. 49°C erhalten. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2970 cm<sup>-1</sup>, 1570, 1425, 1335, 1250, 1140, 1100. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.14, d, 6H/1.15, d, 6H (CH<sub>3</sub> von Isopropyl), 3.81, m, 1H/4.76, m, 1H (CH von Isopropyl), 4.02 (s, 2H, 4-H), 7.15–7.36 (m, 4H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 19.4/24.6 (CH<sub>3</sub>), 45.2 (C-4), 47.1/51.0 (CH von Isopropyl), 125.4/126.2/126.5/127.6 (arom. CH), 132.9/136.4 (C-4a, -8a), 147.4 (C-2). – MS, *m/z* (%): 248 (100) [M<sup>+</sup>], 232 (29), 191 (27), 164 (72), 149 (78), 136 (48), 125 (62), 123 (28), 122 (84), 121 (73), 83 (52). – C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S (248.4): ber. C 67.70, H 8.12, N 11.28; gef. C 67.63, H 8.23, N 11.31.

*N*,3-Dicyclohexyl-3,4-dihydro-2*H*-1,3-benzothiazin-2-imin (**10b**): Aus 244 mg (2.0 mmol) **1** und 495 mg (2.4 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (**9b**) werden 398 mg (61%) **10b** als nahezu farblose Kristalle vom Schmp. 153°C erhalten. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2930 cm<sup>-1</sup>, 1605, 1445, 1160, 755. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.17–1.42 (m, 10H, CH<sub>2</sub> von Cyclohexyl), 1.53–1.80 (m, 10H, CH<sub>2</sub> von Cyclohexyl), 3.44, m, 1H/4.33, m, 1H (CH), 4.05 (s, 2H, 4-H), 7.14–7.37 (m, 4H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24.9/26.0/30.1/34.7 (CH<sub>2</sub>, teilweise überlagert), 46.5 (C-4), 56.0/59.0 (CH), 125.4/126.2/126.5/127.6 (C-5,6,7,8), 133.2/136.7 (C-4a, -8a), 147.2 (C-2). – MS, *m/z* (%): 328 (19) [M<sup>+</sup>], 246 (41), 205 (41), 164 (92), 136 (25), 123 (52), 122 (52), 56 (100). – C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S (328.5): ber. C 73.12, H 8.59, N 8.53; gef. C 72.81, H 8.36, N 8.42.

3,4-Dihydro-*N*,3-diphenyl-2*H*-1,3-benzothiazin-2-imin (**10c**): Aus 244 mg (2.0 mmol) **1** und 452 mg (2.33 mmol) Diphenylcarbodiimid (**9c**) erhält man 149 mg (24%) **10c** als gelbe Kristalle vom Schmp. 135°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 1605 cm<sup>-1</sup>, 1580, 1485. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.77 (s, 2H, 4-H), 6.80–7.45 (m, 14H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 55.4 (C-4), 122.1/126.0/128.8/129.1 (doppelte, arom. CH), 123.1/126.0/126.2/126.6/126.8/128.4 (arom. CH), 132.1/134.2 (C-4a, -8a), 145.2/149.6/151.8 (C-2 und C<sub>i</sub>, Ph). – MS, *m/z* (%): 316 (54) [M<sup>+</sup>], 315 (74), 212 (23), 194 (100), 121 (50). – C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S (316.4): ber. C 75.92, H 5.10, N 8.85; gef. C 75.92, H 5.04, N 9.07.

3-Cyclohexyl-3,4-dihydro-1,2,3-benzodithiazin-2-oxid (**12a**): Aus 244 mg (2.0 mmol) **1** und 312 mg (2.15 mmol) **11a** werden 170 mg (32%) **12a** als gelbe Kristalle vom Schmp. 76°C erhalten. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2910 cm<sup>-1</sup>, 2840, 1440, 1230, 1105, 885. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.92–1.76 (m, 10H, CH<sub>2</sub> von Cyclohexyl), 2.74 (m, 1H, CH), 4.30 (s, 2H, 4-H), 7.20–7.47 (m, 4H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.2/25.3/25.4/32.2/33.1 (CH<sub>2</sub> von Cyclohexyl), 46.2 (C-4), 60.3 (CH), 126.9/128.5/128.7/128.8 (arom. CH), 134.0/135.6 (C-4a, -8a). – MS, *m/z* (%): 267 (5) [M<sup>+</sup>], 219 (100) [M<sup>+</sup> - SO], 137 (50), 136 (54), 122 (79), 121 (45). – C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NOS<sub>2</sub> (267.4): ber. C 58.39, H 6.41, N 5.24; gef. C 58.11, H 6.53, N 5.17.

3,4-Dihydro-3-phenyl-1,2,3-benzodithiazin-2-oxid (**12b**): Aus 244 mg (2.0 mmol) **1** und 334 mg (2.4 mmol) *N*-Sulfinylanilin (**11b**) erhält man 370 mg (71%) **12b** als gelbe Kristalle vom Schmp. 88°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1585 cm<sup>-1</sup>, 1480, 1255, 1200, 1135, 1065, 820, 750, 695. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.66/4.80 (AB, <sup>2</sup>*J* = 16.0 Hz, 2H, 4-H), 6.80 (m, 2H, *o*-H, Ph), 7.09 (m, 1H, *p*-H, Ph), 7.17 (m, 2H, *m*-H, Ph), 7.23–7.39 (m, 4H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 50.0 (C-4), 123.5 (*o*-C, Ph), 126.3/127.4/128.9/129.0/129.1 (*p*-C, Ph und C-5,6,7,8), 129.5 (*m*-C, Ph), 133.8/134.4 (C-4a, -8a), 141.4 (*i*-C, Ph). – MS, *m/z* (%): 261 (20) [M<sup>+</sup>], 213 (95) [M<sup>+</sup> - SO], 136 (28), 122 (100). – C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NOS<sub>2</sub> (261.4): ber. C 59.74, H 4.24, N 5.36; gef. C 59.88, H 4.17, N 5.32.

3,4-Dihydro-3-(4-methoxyphenyl)-1,2,3-benzodithiazin-2-oxid (**12c**): Aus 244 mg (2.0 mmol) **1** und 393 mg (2.33 mmol) 4-Methoxy-*N*-sulfinylanilin (**11c**) erhält man 473 mg (81%) **12c** als gelbe Kristalle vom Schmp. 97°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1500 cm<sup>-1</sup>, 1245,

1145, 1030, 760. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.69$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.53/4.74 (AB,  $^2J = -15.5$  Hz, 2H, 4-H), 6.56–6.69 (AA'BB', 4H, arom. H), 7.24–7.40 (m, 4H, arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 51.2$  (C-4), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 114.2/126.9 (doppelte, arom. CH), 127.2/128.7/128.9/129.2 (aromat. CH), 133.4/133.5/134.7/158.4 (aromat. Cq). – MS,  $m/z$  (%): 291 (9) [ $\text{M}^+$ ], 243 (100) [ $\text{M}^+ - \text{SO}$ ], 242 (59), 121 (32). –  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_2$  (291.4): ber. C 57.71, H 4.50, N 4.81; gef. C 57.81, H 4.47, N 4.77.

- [1] E. Voigt, H. Meier, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 117.  
[2] W. J. M. van Tilborg, R. Plomb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 130–131.  
[3] R. Schulz, A. Schweig, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 343–346.  
[4] Y. L. Mao, V. Boekelheide, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1980**, *77*, 1732–1735.  
[5] M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2151–2155.  
[6] F. A. Davis, S. B. Awad, R. H. Jenkins, Jr., R. L. Billmers, L. A. Jenkins, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3071–3074.

- [7] H. Meier, A. Mayer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 493–495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 465–467.  
[8] K. Saul, H.-L. Eckes, D. Jacob, H. Meier, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 775–778.  
[9] H. Meier, A. Mayer, D. Gröschl, *Sulfur Reports* **1994**, *14*, im Druck und zitierte Literatur.  
[10] Vgl. D. L. Boger, S. M. Weinreb, *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, San Diego, **1987**.  
[11] 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.  
[12] H. Meier, K. Saul, D. Jacob, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 313–319.  
[13] N. DeKimpe, R. Verhé, L. De Buyck, J. Chys, N. Schamp, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2670–2672.  
[14] T. W. Campbell, J. J. Monagle, *Org. Syntheses* **1963**, *43*, 31–33.  
[15] G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla, A. Trede, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 135–144.  
[16] Wegen der starken Überlagerung der Signale wird auf die Angabe von  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von **6** sowie von IR-Absorptionen von **5** und **6** verzichtet.

[5/94]