

R. Neidlein und H. Krüll

## Synthese von Heterocyclen mit N-Dichlormethylensulfonamiden

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn und dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Karlsruhe (TH) (Eingegangen am 10. Dezember 1970).

Es werden die Synthesen beschrieben von 1,2-Dihydro-2-sulfonyl-amino-3,1,4 H-benzoxazin-4-onen (**3**), von 2-N-Sulfonyl-amino-4-hydroxy-chinazolonen (**10**) sowie das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber o-Aminophenolen und o-Aminothiophenolen untersucht und die Strukturen der erhaltenen Substanzen aufgeklärt.

**1** führt mit Benzhydroxamsäuren zu 2-N-Sulfonyl-imino-5-phenyl-1,3,4-dioxazolen (**16**), mit Thiobenzhydroxamsäuren zu 2-N-Sulfonyl-imino-4-phenyl-1,3,4-oxthiazolen (**21**), mit Amidoximen zu 2-N-Sulfonyl-amino-1,2,4-isoxdiazolen (**23**, **24**) sowie mit Thioglykolsäure zu den 2-N-Sulfonylimino-1,3-oxthiolanonen-5 (**27**).

### Syntheses of Heterocyclic Compounds from N-Dichloromethenesulfonamides

The syntheses of 1,2-dihydro-2-sulfonyl-amino-3,1,4 H-benzoxazin-4-ones (**3**) and of 2-N-sulfonyl-amino-4-hydroxy-quinazolones (**10**) are described, the reactivity of **1** was examined and the structures of these substances were elucidated, which resulted by reaction of **1** with o-aminophenols and o-aminothiophenols.

By reaction of **1** with benzenhydroxamic acid resulted the 2-N-sulfonyl-imino-5-phenyl-1,3,4-dioxazoles (**16**), with thiobenzhydroxamic acids the 2-N-sulfonyl-imino-4-phenyl-1,3,4-oxthiazoles (**21**), with amidoximes the 2-N-sulfonyl-amino-1,2,4-isoxadiazoles (**23,24**) and with thioglycolic acid the 2-N-sulfonyl-imino-1,3-oxthiolanones-5 (**27**).

Dichlormethylensulfonamide und ihr Reaktionsverhalten<sup>1-5</sup>) gegenüber verschiedenen Reaktanten waren bereits mehrfach Gegenstand von Untersuchungen. Die mit Phosgen bzw. Thiophosgen verwandten Verbindungen sind ausgezeichnete Reaktanten zur Synthese von Heterocyclen, die teilweise beschrieben worden sind, jedoch auf diesem

1 R. Neidlein und W. Haussmann, Tetrahedron Letters (London) 1965, 1753.

2 R. Neidlein und W. Haussmann, Z. Naturforsch. 21b, 898 (1966).

3 R. Neidlein und W. Haussmann, Arch. Pharmaz. 300, 180 (1967).

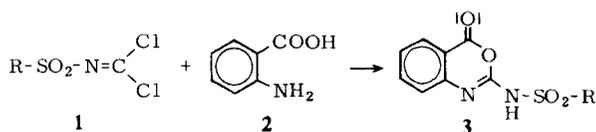
4 B. Anders und E. Kühle, Angew. Chemie 77, 430 (1965); Angew. Chem. internat. Ed. 4, 430 (1965).

5 a) E. Kühle, B. Anders und G. Zumach, Angew. Chem. 79, 663 (1967);

b) E. Kühle, B. Anders, E. Klauke, H. Tarnow und G. Zumach, Angew. Chem. 81, 18 (1969);

s. d. weitere Literatur

Wege wesentlich einfacher zugänglich waren. So konnten aus Dichlormethylsulfonamiden (1) und Anthranilsäure (2) die Benzooxazin-4-one (3) erhalten werden:



3a) R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-

3b) R = p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

3c) R = CH<sub>3</sub>-

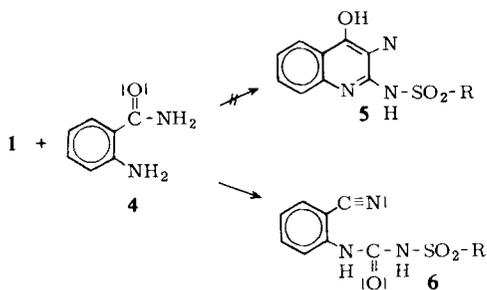
3d) R = p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

In den IR-Spektren der Verbindungen waren charakteristische Absorptionsbanden vorhanden, die die Struktur der Verbindungen erhärten:

Tabelle 1:

	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{SO}_2}$
3a	3236	1802	1645	1325, 1151, 1087
3b	3195	1795	1639	1312, 1148, 1089
3c	3185	1795	1653	1305, 1135, 1048
3d	3195	1805	1645	1328, 1153, 1089

Bei Versuchen, aus 1 und Anthranilsäureamid (4) die entsprechenden Chinazolone zu erhalten, fielen gelbe Produkte an, die nach mehrmaligem Umkristallisieren weiße Kristalle ergaben; Molekulargewichtsbestimmungen sowie Elementaranalysen waren zufriedenstellend, während die IR-Spektren der Verbindungen mit den von uns zunächst erwarteten Strukturen nicht in Übereinstimmung zu bringen waren.



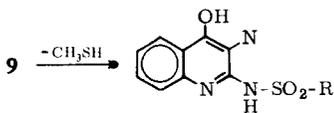
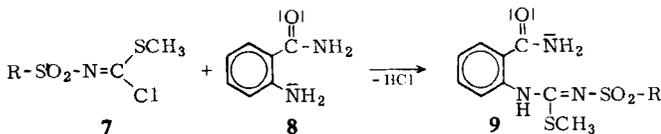
6a) R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-

6b) R = p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

6c) R = CH<sub>3</sub>-

In den IR-Spektren war eine im Bereich  $2242\text{--}2227\text{ cm}^{-1}$  besonders gut ausgeprägte Absorptionsbande vorhanden, die auf die Anwesenheit einer CN-Gruppierung hindeutete. Die CO-Absorptionsbanden waren im Bereich  $1664\text{--}1684\text{ cm}^{-1}$  und N-H-Absorptionsbanden im Bereich  $3226\text{--}3275$  bzw.  $1585\text{--}1684\text{ cm}^{-1}$ . Aus diesen Tatsachen war zu schließen, daß es sich um Verbindungen mit ringoffener Struktur handeln mußte. Der eindeutige Nachweis der Struktur eines *N*-Sulfonyl-*N'*-*o*-cyanophenylharnstoffes wurde durch Synthese von **6b** auf einem anderen unabhängigen Weg nach Breukink und Verkade<sup>6)</sup> geliefert, nämlich ausgehend von *o*-Amino-benzonitril und *p*-Tolylsulfonylisocyanat. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie die IR-Spektren dieser auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindung waren völlig übereinstimmend. Möglicherweise erfolgte zunächst eine nukleophile Reaktion der primären Aminogruppe des Anthranilsäureamids mit dem Methylkohlenstoffatom von **1** unter Eliminierung von 1 Mol Chlorwasserstoff und unter Bildung eines *N*-Sulfonyl-chlorformamidins, welches unter Cyclisierung und Eliminierung eines weiteren Mols HCl über eine cyclische Zwischenstufe zum energieärmeren *o*-Cyanophenylharnstoff reagierte.

Die Synthese des eingangs erwähnten Chinazolons (**5**) gelang auf einem modifizierten Wege, nämlich durch längeres Erhitzen von *N*-(Chlor-methylmerkapto-methylen-)sulfonamid (**7**) mit Anthranilsäureamid (**8**) in Xylol als Lösungsmittel:

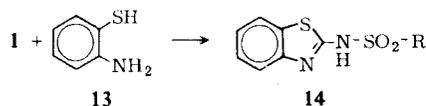
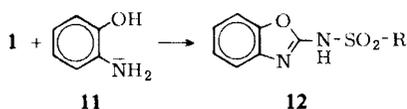
**10****10a)** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-**10b)** R = *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Die bei dieser Reaktion zunächst hypothetische Zwischenstufe wurde zum Beweis ihrer Existenz in einem Falle isoliert, und unter Abspaltung von Methylmercaptan in **10** übergeführt. Demnach erfolgt bei dieser Reaktion zuerst ein nukleophiler Angriff der primären Aminogruppe von **8** unter Eliminierung von 1 Mol HCl und Bildung von **9**. Wheeler und Mitarb.<sup>7)</sup> hatten bereits gezeigt, daß aus Anthranilsäureamid und *N*-Phenyl-*S*-methyl-isothioharnstoff 2-Phenyl-amino-4-hydroxy-chinazolone zugänglich waren.

6 K. W. Breukink und P. E. Verkade, Rec. trav. chim. 79, 443 (1960); C. A. 54, 24 778 b (1960).

7 H. L. Wheeler, T. B. Johnson und D. F. Mc. Farland, J. Amer. chem. Soc. 25, 797 (1903).

Als weitere nukleophile Reaktionspartner schienen o-Aminophenol (**11**) und o-Aminothiophenol (**13**) sehr geeignet zu sein.



**12a, 14a**) R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-

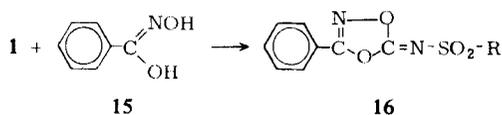
**12b, 14b**) R = p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

**12c, 14c**) R = CH<sub>3</sub>-

**12d, 14d**) R = p-Cl-C<sub>6</sub>-H<sub>4</sub>

Durch Erhitzen von **1** mit **11** bzw. **13** in Toluol erfolgt unter Eliminierung von HCl die Bildung von **12** bzw. **14**. Die IR-Spektren dieser Verbindungen zeigten charakteristische Absorptionsbanden, die bei **12** im Bereich 1618–1639 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ), 1295–1370, 1143–1145, 1042–1091 cm<sup>-1</sup>, ( $\nu_{\text{SO}_2}$ ) und bei **14** im Bereich 2885–2967 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1597–1605 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ), und 1310–1328, 1121–1151, 1078–1091 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{SO}_2}$ ) waren.

2-N-Sulfonylamino-1,3,4-oxdiazole<sup>3)</sup> waren aus Säurehydraziden und **1** zugänglich; es erschien naheliegend, anstelle von Säurehydraziden Hydroxam- bzw. Thiohydroxamsäuren als Reaktanten einzusetzen und ihr Reaktionsverhalten gegenüber **1** zu untersuchen. So wurden aus Benzhydroxamsäure und **1** in Toluol als Lösungsmittel ohne Zugabe einer Base unter Erhitzen und Abspaltung von HCl die Dioxazole **16** erhalten; diese Verbindungen erwiesen sich unter Normalbedingungen als beständig und konnten aus siedendem Äthanol umkristallisiert werden. Kurzes Erhitzen von **16a** in Wasser führte jedoch zur Spaltung, wobei Arylhydroxamsäure (**17**), Kohlendioxid (**19**) und Benzolsulfonamid (**18**) nachgewiesen werden konnten.

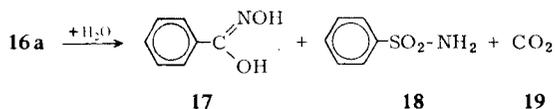


**16a**) R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-

**16b**) R = p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

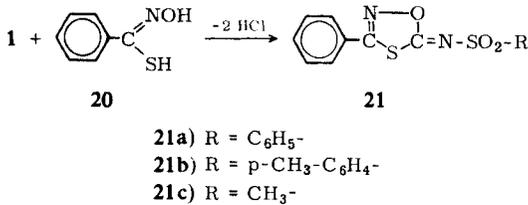
**16c**) R = CH<sub>3</sub>-

**16d**) R = p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

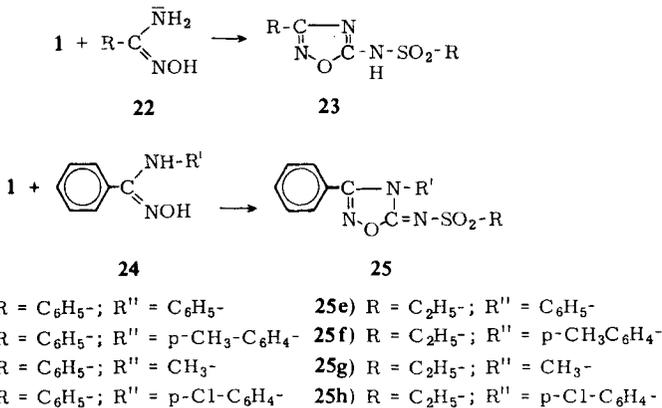


In der Literatur wurde bereits beschrieben<sup>8)</sup>, daß die in Stellung 5 substituierten einfachen 1,3,4-Dioxazole durch Behandeln von Hydroxamsäuren beispielsweise Benzhydroxamsäure mit Phosgen in der Hitze erhalten worden sind. Auch diese Verbindungen waren gegen Wasser instabil und zersetzten sich zu Hydroxamsäure und CO<sub>2</sub>.

Thiobenzhydroxamsäure ist in reiner Form nur sehr schwach zu erhalten, konnte jedoch mit **1** in mäßigen Ausbeuten zu Oxthiazolen umgesetzt werden. Letztere ließen sich aus heißem Äthanol umkristallisieren und zersetzen sich auch in siedendem Wasser nicht merklich.



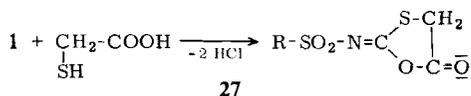
Nachdem Hydroxamsäuren sowie Thiohydroxamsäuren mit Dichlormethylensulfonamiden zu 1,3,4-Dioxazol- bzw. 1,3,4-Oxthiazol-derivaten reagierten, erschien es naheliegend, die Stickstoffanaloga der Hydroxamsäure – die Amidoxime – einzusetzen. Trotz zahlreicher Versuche und unter Variation der Versuchsbedingungen führten Dichlormethylensulfonamide mit am Amino-stickstoff nichtsubstituierten Amidoximen nicht zu den erwarteten 5-*N*-Sulfonyl-amino-1,2,4-isoxdiazolen, sondern zu polymeren Produkten. Werden hingegen substituierte Amidoxime in die Reaktion eingesetzt, so waren unter Abspaltung von 2 Molen HCl 5-*N*-Sulfonylimino-1,2,4-isoxdiazole hervorgegangen.



8 G. Beck, Chem. Ber. 84, 688 (1951).

Unabhängig von uns haben Grundmann und Mit.<sup>9)</sup> kürzlich auch über substituierte 5-Imino-1,2,4-isoxdiazole berichtet. Diese Autoren verwendeten substituierte Amidoxime sowie Dichlormethylenamide als Reaktanten, und ihre Ergebnisse hinsichtlich der Reaktionsendprodukte stimmten mit unseren völlig überein.

Entsprechende Umsetzungen von **1** mit einem weiteren bifunktionellen Reaktanten, nämlich Thioglykolsäure, erlauben die Isolierung von Derivaten cyclischer S,O-Acetale der N-Sulfonylimino-1,3-oxthiolanone-5 (**27**):



**27a)** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-

**27b)** R = p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

**27c)** R = CH<sub>3</sub>-

**27d)** R = p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

Hierbei können nur 2-N-Sulfonylimino-1,3-oxthiolanone-5 (**27**) entstanden sein, deren cyclische Struktur u.a. durch Elementaranalyse sowie das Fehlen von -SH- bzw. OH-Absorptionsbanden in den IR-Spektren und der Lage der Carbonylbande gesichert ist. Die starke IR-Absorption im Bereich von 1706–1718 cm<sup>-1</sup> weist auf die angegebene „Laktonstruktur“ hin.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemie danken wir sehr für die großzügige Förderung unserer Arbeiten.

### Beschreibung der Versuche

Die angegebenen Schmp. sind nicht korrigiert. IR-Spektren: PE 221 und PE 137 der Firma Perkin-Elmer. Elementaranalysen: Mikroautomat von Heraeus und Coleman sowie Mikroanalytisches Laboratorium Ilse Beetz, Kronach/Oberfranken.

#### 1,2-Dihydro-2-benzolsulfonylimino-3,1,4H-benzoxazin-4-on (**3a**)

Zu einer Suspension von 1,37 g (10 m Mol) Anthranilsäure in 25 ml wasserfreiem Toluol werden unter Rühren und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 2,38 g (10 m Mol) N-Dichlormethylenbenzolsulfonamid in 25 ml abs. Toluol zugetropft. Anschließend wird 12 Std. unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Der graue Niederschlag wird abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 209 – 210°; Ausbeute 2,7 g = 88 % d. Th.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (302,3)

Ber.: C 55,62

H 3,33

N 9,27

S 10,61

Gef.: C 55,39

H 3,44

N 9,04

S 10,46

<sup>9</sup> C. Grundmann und R. Richter, Tetrahedron Letters (London) 1968, 963.

**1,2-Dihydro-2-*p*-toluolsulfonylimino-3,1,4*H*-benzoxazin-4-on (3b)**

Schmp. 226 – 227°; Ausbeute 2,5 g = 79 % d.Th.

$C_{15}H_{12}N_2O_4S$ (316,3)	Ber.: C 56,95	H 3,83	N 8,86	S 10,14
	Gef.: C 57,07	H 3,76	N 8,73	S 10,24

**1,2-Dihydro-2-methylsulfonylimino-3,1,4*H*-benzoxazin-4-on (3c)**

Schmp. 234 – 236°; Ausbeute 2,22 g = 92,5 % d.Th.

$C_9H_8N_2O_4S$ (240,2)	Ber.: C 45,00	H 3,36	N 11,66
	Gef.: C 45,24	H 3,51	N 11,44

**1,2-Dihydro-2-*p*-chlorbenzolsulfonylimino-3,1,4*H*-benzoxazin-4-on (3d)**

Schmp. 218 – 220°; Ausbeute 2,66 g = 79 % d.Th.

$C_{14}H_9ClN_2O_4S$ (336,7)	Ber.: C 49,94	H 2,70	N 8,32	Cl 10,53
	Gef.: C 50,29	H 2,87	N 8,65	Cl 10,28

***N*-Benzolsulfonyl-*N*-*o*-cyanophenyl-harnstoff (6a)**

1,36 g (10 m Mol) Anthranilsäureamid werden in 30 ml Toluol suspendiert und tropfenweise mit einer Lösung von 2,38 g (10 m Mol) *N*-Dichlormethylenbenzolsulfonamid in 30 ml Toluol versetzt. Die Mischung wird 5 Std. auf 60° erwärmt; anschließend erhitzt man solange bei 120° Badtemperatur, bis sich kein HCl mehr entwickelt. Das gelbe Pulver wird nach dem Abkühlen abgesaugt und aus Acetonitril/Wasser umkristallisiert. Schmp. 161 – 163°; Ausbeute 2,05 g = 68 % d.Th.

$C_{14}H_{11}N_3O_3S$ (301,3)	Ber.: C 55,81	H 3,68	N 13,94
	Gef.: C 55,75	H 3,70	N 13,66

***N*-*p*-Toluolsulfonyl-*N*-*o*-cyanophenyl-harnstoff (6b)**

Schmp. 165 – 167°; Ausbeute 2,5 g = 79 % d.Th.

$C_{15}H_{13}N_3O_3S$ (315,3)	Ber.: C 57,12	H 4,16	N 13,33
	Gef.: C 57,41	H 4,37	N 12,39

***N*-Methylsulfonyl-*N*-*o*-cyanophenyl-harnstoff (6c)**

Schmp. 169 – 170°; Ausbeute 2,03 g = 85 % d.Th.

$C_9H_9N_3O_3S$ (239,3)	Ber.: C 45,17	H 3,80	N 17,56
	Gef.: C 44,88	H 4,32	N 16,80

***N*-[*C*-Methylmerkpto-*p*-toluolsulfonylimino-methylen-]-*o*-amino-benzamid (9b)**

Zu einer Suspension von 1,36 g (10 m Mol) **4** in 30 ml Toluol wird eine Lösung von 2,49 g (10 m Mol) **7** zugetropft. Die Mischung wird 10 Std. auf 90 – 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das graue Pulver abgesaugt und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Schmp. 200 – 201°; Ausbeute 3,03 g = 82 % d.Th.

$C_{16}H_{17}N_3O_3S_2$ (363,5)	Ber.: C 52,87	H 4,72	N 11,58
	Gef.: C 53,16	H 4,74	N 11,69

**2-N-Benzolsulfonyl-amino-4-chinazolon (10a).**

1,36 g (10 m Mol) **2** und 2,49 g (10 m Mol) **7** werden in Xylol suspendiert bzw. gelöst und im Ölbad zusammen auf 140° 20 Std. erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das blaßgelbe Pulver abgesaugt und aus Eisessig/Wasser umkristallisiert. Schmp. 274 – 275°; Ausbeute 2,65 g = 88 % d.Th.

$C_{14}H_{11}N_3O_3S$ (301,3)	Ber.: C 55,81	H 3,68	N 13,94
	Gef.: C 55,44	H 3,85	N 13,47

**2-N-p-Toluolsulfonylamino-4-chinazolon (10b)**

Schmp. 284 – 285°; Ausbeute 2,61 g = 83 % d.Th.

$C_{15}H_{13}N_3O_3S$ (315,3)	Ber.: C 57,12	H 4,16	N 13,33
	Gef.: C 57,02	H 4,29	N 13,13

**2-N-benzolsulfonylimino-1,3-benzoxazol (12a)**

Zu einer Suspension von 1,10 g (10 m Mol) **11** in 20 ml wasserfreiem Toluol werden unter Rühren 2,38 g (10 m Mol) **1** in 20 ml Toluol getropft. Anschließend wird die Mischung im Ölbad auf 130° erhitzt und 12 Std. bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen scheidet sich ein grauer Niederschlag ab, der nach dem Umkristallisieren aus Dimethylformamid/Wasser weiße, glänzende Plättchen ergibt. Schmp. 246 – 247°; Ausbeute 2,45 g = 89,5 % d.Th.

$C_{13}H_{10}N_2O_3S$ (274,3)	Ber.: C 56,91	H 3,67	N 10,21
	Gef.: C 56,92	H 3,87	N 10,23

**2-N-p-Toluolsulfonylimino-1,3-benzoxazol (12b)**

Schmp. 202 – 204°; Ausbeute 2,7 g = 94 % d.Th.

$C_{14}H_{12}N_2O_3S$ (288,3)	Ber.: C 58,32	H 4,20	N 9,72
	Gef.: C 58,79	H 4,40	N 9,88

**2-N-Methylsulfonylimino-1,3-benzoxazol (12c)**

Schmp. 223 – 225°; Ausbeute 2,0 g = 94 % d.Th.

$C_8H_8N_2O_3S$ (212,20)	Ber.: C 45,28	H 3,80	N 13,21
	Gef.: C 45,40	H 3,80	N 13,31

**2-N-p-Chlorbenzolsulfonylimino-1,3-benzoxazol (12d)**

Schmp. 215 – 216°; Ausbeute 2,95 g = 95 % d.Th.

$C_{13}H_9ClN_2O_3S$ (308,7)	Ber.: C 50,58	H 2,94	N 9,08
	Gef.: C 50,27	H 2,80	N 9,47

**2-N-benzolsulfonylimino-1,3-benzthiazol (14a)**

Zu einer Lösung von 1,25 g (10 m Mol) **11** in 30 ml wasserfreiem Toluol werden unter kräftigem Rühren 2,38 g (10 m Mol) **1** in 20 ml Toluol zugetropft. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus. Die Mischung wird 10 Std. im Ölbad auf 130° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der weiße Niederschlag abfiltriert und aus DMF/Wasser umkristallisiert.

$C_{13}H_{10}N_2O_2S_2$ (290,4)	Ber.: C 53,76	H 3,48	N 9,65
	Gef.: C 54,10	H 3,77	N 9,39

**2-*N*-*p*-Toluolsulfonylimino-1,3-benzothiazol (14b)**

Schmp. 244 – 246°; Ausbeute 3,6 g = 98 % d.Th.

$C_{14}H_{12}N_2O_2S_2$ (304,4)	Ber.: C 55,24	H 3,98	N 9,21
	Gef.: C 54,93	H 3,86	N 8,82

**2-*N*-Methylsulfonylimino-1,3-benzthiazol (14c)**

Schmp. 250 – 251°; Ausbeute 2,2 g = 96 % d.Th.

$C_8H_8N_2O_2S_2$ (228,3)	Ber.: C 42,09	H 3,54	N 12,27	S 28,09
	Gef.: C 42,06	H 3,86	N 12,29	S 28,05

**2-*N*-*p*-Chlorbenzolsulfonylimino-1,3-benzthiazol (14d)**

Schmp. 253 – 254°; Ausbeute 2,95 g = 91 % d.Th.

$C_{13}H_9ClN_2O_2S_2$ (324,8)	Ber.: C 48,07	H 2,79	N 8,63
	Gef.: C 47,85	H 2,95	N 9,08

**2-*N*-Benzolsulfonylimino-5-phenyl-1,3,4-dioxazol (16a)**

1,37 g (10 m Mol) 15 werden in 20 ml wasserfreiem Toluol suspendiert. Unter Rühren wird eine Lösung von 2,38 g (10 m Mol) 1 in 10 ml Toluol zugetropft. Die Mischung wird 5 Std. auf 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Kristalle abgesaugt und aus Chloroform/Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 150 – 152°; Ausbeute 2,6 g = 86 % d.Th.

$C_{14}H_{10}N_2O_4S$ (302,3)	Ber.: C 55,62	H 3,33	N 9,27	S 10,61
	Gef.: C 55,19	H 3,39	N 8,85	S 11,40

**2-*N*-*p*-Toluolsulfonylimino-5-phenyl-1,3,4-dioxazol (16b)**

Schmp. 146 – 147°; Ausbeute 2,66 g = 84 % d.Th.

$C_{15}H_{12}N_2O_4S$ (316,3)	Ber.: C 56,95	H 3,83	N 8,86
	Gef.: C 56,78	H 3,84	N 8,73

**2-*N*-Methylsulfonylimino-5-phenyl-1,3,4-dioxazol (16c)**

Schmp. 157 – 158°; Ausbeute 2,3 g = 96 % d.Th.

$C_9H_8N_2O_4S$ (240,2)	Ber.: C 45,00	H 3,36	N 11,66	S 11,36
	Gef.: C 44,99	H 3,58	N 11,41	S 11,36

**2-*N*-*p*-Chlorbenzolsulfonylimino-5-phenyl-1,3,4-dioxazol (16d)**

Schmp. 142 – 143°; Ausbeute 2,0 g = 60 % d.Th.

$C_{10}H_9ClN_2O_4S$ (336,7)	Ber.: C 49,94	H 2,70	N 8,32	Cl 10,53
	Gef.: C 49,80	H 2,84	N 8,13	Cl 10,44

**2-*N*-Benzolsulfonylimino-4-phenyl-1,3,4-oxthiazol (21a)**

Zu einer Lösung von 1,53 g (10 m Mol) 20 in wasserfreiem Toluol werden bei 10° langsam 2,38 g (10 m Mol) 1, gelöst in 20 ml Toluol, zugetropft. Nach beendetem Zutropfen wird das Kältebad entfernt und die Mischung allmählich auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion setzt bei etwa 0° unter heftiger HCl-Entwicklung ein. Anschließend wird 2 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem

Abkühlen scheiden sich Kristalle ab, die nach dem Abfiltrieren aus Äthanol umkristallisiert werden. Schmp. 148 – 149°; Ausbeute 1,81 g = 57 % d.Th.

$C_{14}H_{10}N_2O_3S_2$ (318,4)	Ber.: C 52,81	H 3,17	N 8,80	S 20,14
	Gef.: C 52,31	H 3,42	N 9,13	S 20,56

**2-N-p-Toluolsulfonylimino-4-phenyl-1,3,4-oxthiazol (21b)**

Schmp. 149 – 150°; Ausbeute 1,58 g = 50 % d.Th.

$C_{15}H_{12}N_2O_3S_2$ (322,4)	Ber.: C 54,20	H 3,34	N 8,43
	Gef.: C 53,41	H 3,85	N 8,28

**2-N-Methylsulfonylimino-4-phenyl-1,3,4-oxthiazol (21c)**

Schmp. 133 – 135°; Ausbeute 1,58 g = 62 % d.Th.

$C_9H_8N_2O_3S_2$ (256,3)	Ber.: C 42,17	H 3,15	N 10,93
	Gef.: C 42,43	H 3,70	N 10,98

**3,4-Diphenyl-5-benzolsulfonylimino-1,2,4-isoxdiazol (25a)**

Zu einer Lösung von 2,12 g (10 m Mol) **24a** in 50 ml wasserfreiem Toluol werden unter Rühren 2,33 g (10 m Mol) **1** in 20 ml Toluol zugetropft. Die klare Lösung wird 8 Std. auf 115° erhitzt. Nach dem Abkühlen scheiden sich weiße Kristallnadeln ab, die aus Aceton/Ligroin umkristallisiert werden. Schmp. 205 – 206°; Ausbeute 2,5 g = 66,5 % d.Th.

$C_{20}H_{15}N_3O_3S$ (377,4)	Ber.: C 63,64	H 4,01	N 11,14	S 8,50
	Gef.: C 64,23	H 4,52	N 10,87	S 8,36

**3,4-Diphenyl-5-p-toluolsulfonylimino-1,2,4-isoxdiazol (25b)**

Schmp. 254 – 256°; Ausbeute 3,5 g = 89 % d. Th.

$C_{21}H_{17}N_3O_2S$ (391,4)	Ber.: C 64,44	H 4,38	N 10,74
	Gef.: C 64,06	H 4,86	N 10,57

**3,4-Diphenyl-5-methylsulfonylimino-1,2,4-isoxdiazol (25c)**

Schmp. 204 – 205°; Ausbeute 2,54 g = 87 % d. Th.

$C_{15}H_{13}N_3O_3S$ (315,3)	Ber.: C 57,14	H 4,16	N 13,33
	Gef.: C 57,59	H 4,35	N 13,49

**3,4-Diphenyl-5-p-chlorbenzolsulfonylimino-1,2,4-isoxdiazol (25d)**

Schmp. 223 – 225°; Ausbeute 3,34 g = 81 % d. Th.

$C_{20}H_{14}ClN_3O_3S$ (411,9)	Ber.: C 58,31	H 3,43	N 10,20
	Gef.: C 58,11	H 3,14	N 9,80

**3-Phenyl-4-äthyl-5-benzolsulfonylimino-1,2,4-isoxdiazol (25e)**

1,64 g (10 mMol) **24c** werden in 20 ml wasserfreiem Toluol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 2,38 g (10 mMol) **1** in 30 ml Toluol versetzt. Die Reaktion setzt unter schwachem Erwärmen sowie Bildung eines weißen Niederschlages ein. Es wird allmählich auf 115° erhitzt und 10 Std. bei dieser Temperatur belassen. Es entsteht eine klare Lösung, aus der

sich beim Abkühlen weiße Nadeln abscheiden. Diese werden abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 204 – 206°; Ausbeute 2,57 g = 78 % d. Th.

$C_{16}H_{15}N_3O_3S$ (329,4)	Ber.:	C 58,34	H 4,59	N 12,76
	Gef.:	C 58,40	H 4,68	N 12,62

**3-Phenyl-4-äthyl-5-*p*-toluolsulfonylimino-1,2,4-isoxdiazol (25f)**

Schmp. 146 – 147°; Ausbeute 2,4 g = 70 % d. Th.

$C_{17}H_{17}N_3O_3S$ (343,4)	Ber.:	C 50,53	H 5,01	N 12,24
	Gef.:	C 50,53	H 5,04	N 12,04

**3-Phenyl-4-äthyl-5-methylsulfonylimino-1,2,4-isoxdiazol (25g)**

Schmp. 127 – 128,5°; Ausbeute 1,8 g = 67,5 % d. Th.

$C_{11}H_{13}N_3O_3S$ (267,3)	Ber.:	C 59,45	H 4,91	N 15,74
	Gef.:	C 49,57	H 4,89	N 15,75

**3-Phenyl-4-äthyl-5-*p*-chlorbenzolsulfonylimino-1,2,4-isoxdiazol (25h)**

Schmp. 123 – 124°; Ausbeute 2,16 g = 59,5 % d. Th.

$C_{16}H_{14}ClN_3O_3S$ (363,8)	Ber.:	C 52,82	H 3,88	N 11,56
	Gef.:	C 53,26	H 3,85	N 11,83

**2-Benzolsulfonylimino-1,3-oxthiolan-5-on (27a)**

2,38 g (10 mMol) **1** und 0,82 g (10 mMol) **26** werden in 30 ml absol. Toluol 15 Std. zum Sieden erhitzt. Die Reaktion läuft unter allmählicher HCl-Entwicklung ab. Beim Abkühlen scheiden sich Kristalle ab. Schmp. 172 – 173°; (aus Essigester/Ligroin); Ausbeute: 1,85 g = 72 % d. Th.

$C_9H_7NO_4S_2$ (257,3)	Ber.:	C 42,01	H 3,75	N 5,45
	Gef.:	C 42,82	H 3,06	N 5,61

**2-*N*-*p*-Toluolsulfonylimino-1,3-oxthiolan-5-on (27b)**

Schmp. 164 – 166°; Ausbeute 1,85 g = 68 % d. Th.

$C_{10}H_9NO_4S_2$ (271,3)	Ber.:	C 44,27	H 3,35	N 5,17
	Gef.:	C 44,84	H 3,87	N 5,11

**2-*N*-Methylsulfonylimino-1,3-oxthiolan-5-on (27c)**

Schmp. 133 – 135°; Ausbeute 1,14 g = 58,5 % d. Th.

$C_4H_5NO_4S_2$ (195,2)	Ber.:	C 24,61	H 2,58	N 7,13
	Gef.:	C 24,49	H 2,87	N 7,09

**2-*N*-*p*-Chlorbenzolsulfonylimino-1,3-oxthiolan-5-on (27d)**

Schmp. 179 – 181°; Ausbeute 2,47 g = 84 % d. Th.

$C_7H_6ClNO_4S_2$ (267,7)	Ber.:	C 37,06	H 2,08	N 4,81
	Gef.:	C 37,69	H 2,49	N 4,70