

## Reaktionen von Trichlormethansulfenylchlorid mit Stickstoffverbindungen

### III. Darstellung und Eigenschaften der 1,3,4-Oxathiazol-2-one\*

ALEXANDER SENNING

*Chemisches Institut der Universität Aarhus, Aarhus C, Dänemark*

und

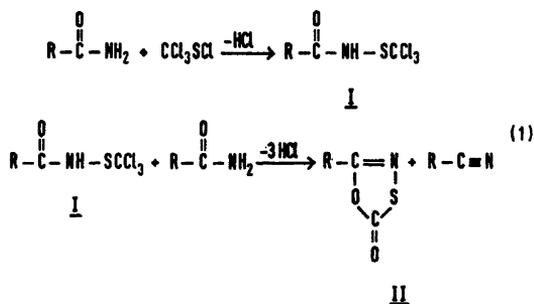
PATRICK KELLY

*Chemisches Institut der Universität Newcastle, Newcastle-upon-Tyne, England*

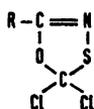
Am Stickstoff unsubstituierte aromatische Amide liefern beim Erhitzen mit Trichlormethansulfenylchlorid 1,3,4-Oxathiazol-2-one und die entsprechenden Nitrile. Der Strukturbeweis für diese neuartigen Heterocyclen gelang mit Hilfe der Massenspektrometrie.

Nach einem Patent der Farbenfabriken Bayer<sup>3</sup> lässt sich N-(Dichlorfluormethansulfenyl)-benzamid durch Erhitzen von Benzamid und Dichlorfluormethansulfenylchlorid in siedendem Dioxan gewinnen. Der entsprechende Versuch mit Trichlormethansulfenylchlorid ist nicht beschrieben; es wird aber postuliert, dass die Umsetzung analog verläuft. Da wir die aromatischen N-(Trichlormethansulfenyl)-amide nicht analog den entsprechenden aliphatischen Derivaten<sup>2</sup> bei Zimmertemperatur darstellen konnten, führten wir die Umsetzung unter den im obengenannten Patent angegebenen Bedingungen durch. Dabei werden im wesentlichen zwei Produkte gebildet, 5-Phenyl-1,3,4-oxathiazol-2-on (*II c*) und Benzonitril. Die Reaktion verläuft also nach (1) über

\* Auszugsweise vorgetragen auf der Hauptversammlung und Kekulé-Feier der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Bonn, 1965 (*Angew. Chem.* 77 (1965) 1040); vorläufige Mitteilung siehe Literaturzitat 1; Teil II siehe Literaturzitat 2.



eine Sulfenylierung am Stickstoff, der sich a) eine Cyclisierung und b) eine Hydrolyse einer  $-\text{CCl}_2-$  zu einer  $-\text{CO}-$ Gruppierung anschliesst. Ob a) oder b) zuerst eintritt, das heisst, ob das Zwischenprodukt *III* oder *IV* an-

**III****IV**

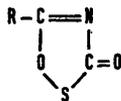
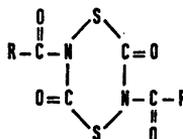
zunehmen ist, lässt sich auf Grund unseres Versuchsmaterials nicht entscheiden. Dass das N-(Trichlormethansulfenyl)-benzamid *I* ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) tatsächlich ein Vorläufer von *II c* ist, konnten wir durch die Umsetzung von auf anderem Wege dargestelltem *I* ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) (aus N,N'-Dibenzoylhydrazin und Trichlormethansulfenylchlorid; über diese und andere Umsetzungen von Trichlormethansulfenylchlorid mit Hydrazinderivaten wird demnächst gesondert berichtet) mit Benzamid zeigen: man erhält *II c* und Benzonitril. Im zweiten Reaktionsschritt liefert ein zweites Mol Amid ein Mol Wasser und wird dabei zum Nitril dehydratisiert. Merkwürdigerweise erzielt man jedoch die höchsten Ausbeuten nicht beim theoretischen Molverhältnis Amid zu  $\text{CCl}_3\text{SCl}$  2:1, sondern beim Verhältnis 1:1. Bei der Untersuchung einer grösseren Anzahl von Amiden konnten wir feststellen, dass Reaktion (1) im allgemeinen sowohl mit *ortho*- und *meta*- als auch *para*-substituierten aromatischen Amiden gelingt, allerdings mit gewissen Ausnahmen. Mit *o*-Methylbenzamid und Salicylamid erhält man nur das Nitril und kein *II*, während man mit *p*-Nitrobenzamid ein scharf schmelzendes Produkt gewinnt, das auf Grund der Analysendaten wohl als Molekülverbindung aus *II* und dem entsprechenden Nitril aufzufassen ist. Mit aliphatischen Amiden gelingt Reaktion (1) im allgemeinen nicht; als Ausnahme von dieser Regel lässt sich Phenoxyacetamid nach (1) umsetzen, aber bereits mit dem nahe verwandten 3,4-Dichlorphenoxyacetamid gelingt die Reaktion nicht mehr. Die 5-Alkyl-1,3,4-oxathiazol-2-one *II* ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) lassen sich aber erhalten, wenn man die entsprechenden N-(Trichlormethansulfenyl)-amide<sup>2</sup> mit Benzamid umsetzt, allerdings erhält man azeotrope

Gemische mit dem gleichzeitig gebildeten Benzonitril sowie etwas, offenbar über eine Umsulfenylierung entstandenes *II c*. Andere aromatische Amide, wie etwa chlor- oder nitrosubstituierte Benzamide, eignen sich nicht als Reaktionspartner. Dass sich *II* ( $R = \text{Alkyl}$ ) nicht direkt aus den entsprechenden aliphatischen Amiden darstellen lassen, liegt also anscheinend am Unvermögen der aliphatischen Amide, im zweiten Reaktionsschritt ein Mol Wasser zu liefern.

Als Reaktionsmedium wählt man zweckmässigerweise siedendes Tetrachloräthylen, da wasserstoffhaltige Lösungsmittel im allgemeinen von Trichlormethansulfenylchlorid unter Bildung von Hexachlordimethyldisulfid chloriert werden, was sich gelegentlich ausbeutemindernd bemerkbar machen kann.

Derivate des 1,3,4-Oxathiazols sind unseres Wissens wenig bekannt. In der Literatur fanden wir nur einen Hinweis auf die von Dickoré<sup>4</sup> dargestellten 1,3,4-Oxathiazol-3,3-dioxide.

Die Verbindungen *II* sind durchwegs verhältnismässig niedrig schmelzende Stoffe, die sich zum Teil im Ölvakuum unzersetzt destillieren lassen. Dies schliesst schon von vornherein aus, dass es sich um die isomeren Sechsringheterocyclen *V* handeln kann. Zu entscheiden war noch zwischen *II* und *VI*.

VIV

Da die Pyrolyse Nitril, Schwefel und Kohlendioxid liefert, war *II* als wesentlich wahrscheinlicher zu betrachten, der endgültige Strukturbeweis gelang jedoch mit Hilfe der Massenspektrometrie.<sup>1</sup> Nach Nyquist und Potts<sup>6</sup> liegt die Carbonylbande von Thiolcarbonaten zwischen 1702 und 1757  $\text{cm}^{-1}$  und die von Thiourethanen zwischen 1649 und 1699  $\text{cm}^{-1}$ . Die Carbonylbanden von *II c* liegen bei 1750 und 1780  $\text{cm}^{-1}$  (gemessen in  $\text{CCl}_4$ -Lösung). Auch dieser Befund spricht für die Struktur *II*. Bei den Umsetzungen, die wir zur Orientierung mit *II c* vornahmen, fällt immer wieder die beachtliche Stabilität des Ringsystems auf. So erhält man z.B. die Verbindung nach mehrstündigem Kochen mit 2 N Salzsäure unverändert zurück, während 2 N Natronlauge unter denselben Bedingungen zu Benzamid und Schwefel abbaut. Versuche, den Carbonylsauerstoff gegen zwei Chloratome auszutauschen, gelangen nicht. Sowohl nach Rückflusskochen mit Oxalylchlorid in Xylol als auch nach Rückflusskochen in Thionylchlorid isoliert man unverändertes *II c*. Ebenso wenig lässt sich *II c* mit Peressigsäure oxydieren. Umsetzung mit Dimethylsulfat bei 100° verändert *II c* nicht, während bei 165° nur die normale Pyrolyse zu beobachten ist. Nach Behandlung mit Ammoniak in äthanolischer Lösung bei Zimmertemperatur findet man Benzamid und Schwefel. Versuche, den

Carbonylsauerstoff mit Hilfe von Phosphorpentasulfid gegen Thionschwefel auszutauschen, führen nicht zu definierten Produkten.

Im folgenden sind die Massenspektren des 5-Phenyl-1,3,4-oxathiazol-2-ons (*II c*), des 5-Methyl-1,3,4-oxathiazol-2-ons (*II a*) und des 5-Phenoxymethyl-

Tabelle 1. Massenspektrum von 5-Phenyl-1,3,4-oxathiazol-2-on (*II c*).

				Hochaufgelöstes Massenspektrum von <i>II c</i> .		
<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i> gef.	<i>m/e</i> ber.	Ion
26	1,9	64	2,2	179,0041	179,0041	[C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>
27	3,5	74	3,3	151,0093	151,0093	[C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NOS] <sup>+</sup>
28	9,9	75	4,6	135,0141	135,0142	[C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS] <sup>+</sup>
32	2,8	76	6,5	122,0064	122,0064	[C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NS] <sup>+</sup>
34	2,1	77	50,9	105,0335	105,0340	[C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O] <sup>+</sup>
37	1,7	78	3,7	103,0418	103,0422	[C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N] <sup>+</sup>
38	2,5	91	1,0	91,04366	91,04220	[C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N] <sup>+</sup>
39	4,0	103	32,9	77,03888	77,03912	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>
44	14,1	104	3,1	76,03079	76,03130	[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
46	1,7	105	100,0	64,01835	64,01872	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N] <sup>+</sup>
49	1,1	106	8,1	63,02322	63,02347	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>
50	12,1	135	4,8	45,97496	45,97515	[NS] <sup>+</sup>
51	2,1	179	34,1	43,97202	43,97207	[CS] <sup>+</sup>
52	2,9	180	3,4	43,98983	43,98983	[CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
60	1,2	181	1,9	31,97185	31,97207	S <sup>+</sup>
63	2,5					

Metastabile Übergänge

<i>m/e</i> 127,5:	[C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>	→	[C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NOS] <sup>+</sup> + CO
<i>m/e</i> 61,6:	[C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>	→	[C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O] <sup>+</sup> + CNOS
<i>m/e</i> 56,5:	[C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O] <sup>+</sup>	→	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> + CO
<i>m/e</i> 33,8:	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	→	[C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>

Tabelle 2. Massenspektrum von 5-Methyl-1,3,4-oxathiazol-2-on (*II a*).

				Hochaufgelöstes Massenspektrum von <i>II a</i> .		
<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i> gef.	<i>m/e</i> ber.	Ion
12	2,2	41	7,7	116,9895	116,9885	[C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>
13	1,5	42	4,0	88,99368	88,99353	[C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NOS] <sup>+</sup>
14	4,3	43	100,0	72,99948	72,99862	[C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NS] <sup>+</sup>
15	23,0	44	9,2	45,97596	45,97515	[NS] <sup>+</sup>
16	2,9	45	6,8	43,99054	43,98983	[CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
26	5,3	46	14,2	43,97272	43,97207	[CS] <sup>+</sup>
27	9,7	47	5,6	43,018587	43,018390	[C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O] <sup>+</sup>
28	29,5	48	2,2	31,97175	31,97207	S <sup>+</sup>
29	8,8	54	1,7	27,99492	27,99492	[CO] <sup>+</sup>
31	6,6	62	1,5	15,02353	15,02348	[CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
32	5,0	73	12,2			
33	1,5	88	2,2			
34	1,3	89	11,6			
38	1,7	91	1,6			
39	1,9	117	18,2			
40	1,2	119	1,1			

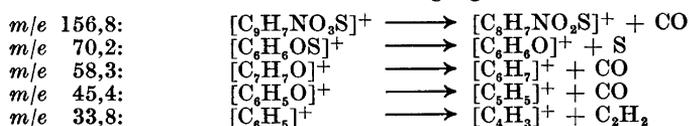
Metastabile Übergänge wurden nicht beobachtet.

Tabelle 3. Massenspektrum von 5-Phenoxyethyl-1,3,4-oxathiazol-2-on (II b).

Hochaufgelöstes Massenspektrum von II b.

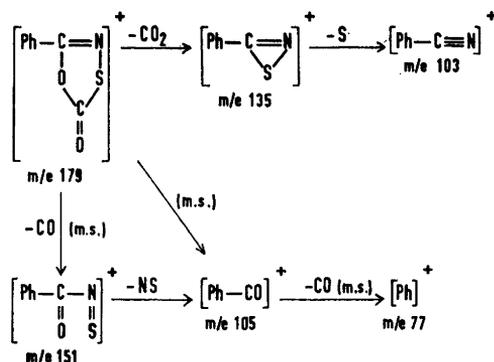
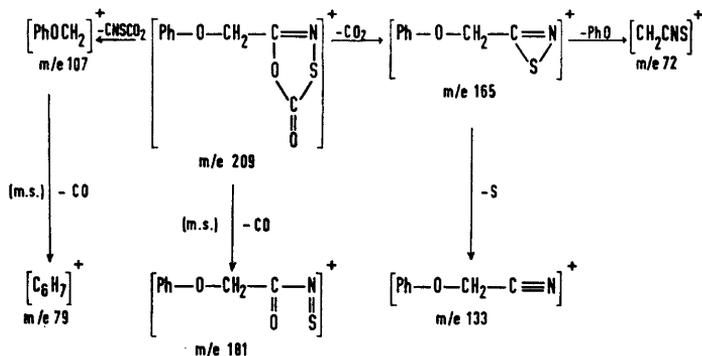
<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i> ber.	<i>m/e</i> gef.	Ion
12	1,5	56	3,6	209,014396	209,01466	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub> S] <sup>+</sup>
14	1,4	60	6,6	181,01995	181,01974	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>
26	3,7	61	1,3	165,025299	165,02483	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NOS] <sup>+</sup>
27	5,7	62	3,3	152,01832	152,01701	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NOS] <sup>+</sup>
28	23,2	63	9,4	152,06705	152,0666	[ <sup>13</sup> C <sup>13</sup> C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
29	2,6	64	4,8	133,05258	133,05276	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO] <sup>+</sup>
32	5,8	65	57,3	126,012896	126,013934	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> OS] <sup>+</sup>
33	1,7	66	6,4	121,052595	121,05276	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO] <sup>+</sup>
34	2,4	72	6,2	119,037108	119,03711	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO] <sup>+</sup>
37	2,4	74	2,6	107,04976	107,04969	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O] <sup>+</sup>
38	8,0	75	1,9	97,016442	97,01638	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
39	36,0	76	2,9	94,042196	94,04186	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O] <sup>+</sup>
40	3,9	77	85,0	93,03438	93,03404	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O] <sup>+</sup>
41	1,4	78	8,0	79,055195	79,05477	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>
42	3,5	79	25,2	77,039086	77,03912	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>
43	1,0	80	1,8	71,990568	71,99079	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NS] <sup>+</sup>
44	16,9	91	1,3	65,039837	65,039123	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>
45	3,5	92	1,2	59,96646	59,96699	[COS] <sup>+</sup>
46	6,5	93	26,1	51,023284	51,02347	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>
50	10,2	94	18,1	50,015649	50,015649	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>
51	31,6	95	1,3	45,97499	45,97515	[NS] <sup>+</sup>
52	2,8	97	2,1	43,97204	43,97207	[CS] <sup>+</sup>
55	1,1	104	1,1	43,98983	43,98983	[CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
105	2,7	132	3,3	31,97189	31,97207	S <sup>+</sup>
107	100,0	133	10,3			
108	8,3	134	1,6			
119	2,8	135	2,0			
120	2,8	209	45,7			
121	9,4	210	5,3			
126	2,6	211	2,7			

## Metastabile Übergänge



1,3,4-oxathiazol-2-ons (II b) wiedergegeben. Die Methylverbindung II a stand nur als azeotropes Gemisch mit Benzonnitril zur Verfügung. Das wiedergegebene Spektrum wurde auf die Weise erhalten, dass das Massenspektrum des Benzonnitrils vom Massenspektrum des Gemischs abgezogen wurde. Diese Subtraktion lässt sich nicht exakt durchführen; deswegen müssen die hier angegebenen Daten für II a mit allen nötigen Vorbehalten betrachtet werden.

Zu den Reaktionsschemata A und B ist folgendes zu bemerken: für eine Reihe der darin enthaltenen Fragmente lassen sich mehrere mögliche Strukturen angeben. Das betreffende Reaktionsschema enthält jeweils nur die von uns als am wahrscheinlichsten angesehenen Variante. Damit sei einer endgültigen Entscheidung über die Struktur der Fragmentionen in keiner Weise

AB

vorgegriffen. Die Angabe "(m.s.)" bedeutet, dass der betreffende Fragmentierungsschritt durch einen metastabilen Übergang belegt ist.

In allen drei Fällen sind zwei Fragmentierungsprozesse zu unterscheiden, nämlich der, in dem im ersten Schritt Kohlenmonoxid und der, in dem im ersten Schritt Kohlendioxid abgespalten wird. Bei der Fragmentierung von *II c* (Tabelle 1, Reaktionsschema A) fällt besonders der durch einen metastabilen Übergang belegte Prozess  $[\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2\text{S}]^+ \rightarrow [\text{C}_7\text{H}_5\text{O}]^+ + \text{CNOS}$  auf. Der in der vorläufigen Mitteilung<sup>1</sup> angegebene Befund, dass bei *m/e* 121 das Thiobenzoylkation  $[\text{C}_7\text{H}_5\text{S}]^+$  zu beobachten ist, wurde bei der Nachprüfung nicht bestätigt.

Das Massenspektrum von *II a* (Tabelle 2) entspricht im wesentlichen dem der Phenylverbindung.

Auch die Phenoxymethylverbindung *II b* (Tabelle 3, Reaktionsschema B) zeigt dasselbe Fragmentierungsmuster, jedoch treten zwei neue Prozesse auf, die auf die Anwesenheit der Phenoxymethylgruppe zurückzuführen sind, näm-

lich einerseits die Bildung des  $(\text{CH}_2 = \text{C} - \text{N} = \text{S})^+$ -Ions aus dem  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{NOS}]^+$ -Fragment und andererseits die Spaltung des Molekularions in ein neutrales Bruchstück, das dem heterocyclischen Ring entspricht und das extrem stabile Ion  $[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} = \text{CH}_2]^+$ . Von diesem letzteren Ion leitet sich das  $[\text{C}_6\text{H}_7]^+$ -Fragment (protoniertes Benzol?) durch Verlust von CO ab. Ein reizvolles Problem stellt der metastabile Übergang bei  $m/e$  70,2 dar. Eine mögliche Deutung wäre  $[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{S} - \text{H}]^+ \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{H}]^+ + \text{S}$ , jedoch muss dann die Entstehung des  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OS}]^+$ -Fragments bei  $m/e$  126 vorläufig noch ungeklärt bleiben.

In allen drei Fällen ist die Struktur *II* widerspruchlos im Einklang mit den massenspektrometrischen Befunden.

Da die 1,3,4-Oxathiazol-2-one sozusagen eine latente Nitrilfunktion enthalten, interessierten bei der biologischen Untersuchung (die noch nicht abgeschlossen ist) insbesondere eventuelle herbizide Eigenschaften (Benzonitrilderivate sind bekanntlich herbizid). Eine, wenn auch schwache, herbizide Aktivität liess sich dann auch bei *II b*, *II g*, *II i*, und *II m* feststellen. Die fungiziden Eigenschaften waren stärker ausgeprägt und zwar insbesondere bei *II b*, *II d*, *II e*, *II h*, *II i*, *II j*, und *II k*. Bakterizide Wirkung zeigten *II b*, *II i*, *II j*, und *II k*. Wirkung gegen Insekten liess sich bei *II e*, *II h*, und *II i* feststellen, während lediglich *II j* eine schwache Wirkung gegen Nematoden aufwies. In keinem Falle wurde die Wirkung der Standardpräparate erreicht.

Wir danken dem Institutsvorstand, Herrn Professor Dr. Hakon Lund, Aarhus für die Bereitstellung von Institutsmitteln und dem Chemischen Institut der Universität Newcastle für die Bereitstellung des Massenspektrometers. Der eine von uns (A.S.) ist *Statens almindelige Videnskabsfond*, Kopenhagen, für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet. Die Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Deutschland) unterstützten diese Arbeit durch Chemikalienspenden, die Anfertigung von Massenspektren (mit einem Atlas CH 4-Apparat) und die Durchführung biologischer Untersuchungen. Fräulein T. Willum Jensen, Aarhus, Fräulein A. Keedy, Newcastle, und Herr D. Ralph, Newcastle, nahmen mit Geschick und Interesse an der Ausführung der Versuche teil. Herr D. Ralph unterstützte uns auch bei der Anfertigung des Manuskripts.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Die hier wiedergegebenen Massenspektren wurden mit einem Spektrometer vom Typ MS9 der Firma A. E. I. Ltd. (Manchester) aufgenommen. Einlasstemperatur 80°, Ionisationsenergie 70 eV. Für feste Proben wurde ein Direkteinlasssystem, für flüssige Proben ein Galliumeinlasssystem verwendet.

*1,3,4-Oxathiazol-2-one II*. 0,1 Mol Amid und 11 ml (0,1 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid werden 7 Stunden in 50 ml Dioxan oder Tetrachloräthylen am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel und das Nitril werden im Vakuum abdestilliert und das hinterbleibende *II* vakuumdestilliert bzw. umkristallisiert. Die unten beschriebenen Verbindungen wurden alle in Dioxan dargestellt mit Ausnahme von *II c* und *II f*, die in Tetrachloräthylen dargestellt wurden. *II c* erhält man in Dioxan mit 50 % Ausbeute, in Tetrachloräthylen mit 70 %. Es ist daher anzunehmen, dass alle unten genannten Ausbeuten bei Verwendung von Tetrachloräthylen entsprechend höher ausfallen.

*II b*: R =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$ , Ausbeute 32 %, F: 40–42,5° (aus Benzin/Äther). Kp. 150–155°/1 mm. (Gef. C 52,57; H 3,50; N 6,70; S 15,65. Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ : C 51,67; H 3,37; N 6,70; S 15,32).

*II c*: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Ausbeute 70 %, F: 68,5–70° (aus Benzin), Kp. 140–145°/10 mm. (Gef. C 53,60; H 2,78; N 7,90; S 17,96. Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ : C 53,64; H 2,81; N 7,82; S 17,87. Molekulargewicht: gef. 183 (isothermale Destillation in Benzol), ber. 179).

*II d*: R = 3-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ausbeute 38 %, F: 77–79° (aus Petroläther). (Gef. C 55,85; H 3,52; S 16,91. Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S: C 55,94; H 3,65; S 16,60).

*II e*: R = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ausbeute 36 %, F: 86,5–88,5° (aus Petroläther). (Gef. C 56,04; H 3,68; S 16,85. Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S: C 55,94; H 3,65; S 16,60).

*II f*: R = 4-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ausbeute 9 %, F: 132–135° (aus Acetonitril). (Gef. C 66,67; H 3,93. Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>S: C 65,88; H 3,55).

*II g*: R = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ausbeute 27 %, F: 53,5–55° (aus Petroläther). (Gef. C 44,83; H 1,91; Cl 16,53; N 6,51; S 15,21. Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>ClNO<sub>2</sub>S: C 44,97; H 1,89; Cl 16,59; N 6,56; S 15,01).

*II h*: R = 3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ausbeute 40 %, F: 81,5–83° (aus Äthanol und Benzin). (Gef. C 45,41; H 1,89; Cl 16,30. Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>ClNO<sub>2</sub>S: C 44,97; H 1,89; Cl 16,59).

*II i*: R = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ausbeute 36 %, F: 127–130° (aus Äthanol). (Gef. C 45,01; H 1,80; Cl 15,10. Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>ClNO<sub>2</sub>S: C 44,97; H 1,89; Cl 16,59).

*II j*: R = 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Ausbeute 41 %, F: 121–123° (aus Benzin/Äthanol). (Gef. C 38,74; H 1,21; Cl 30,34. Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S: C 38,73; H 1,22; Cl 28,59).

*II k*: R = 3,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Ausbeute 34 %, F: 128–130° (aus Äthanol und Acetonitril). (Gef. C 38,81; H 1,31; Cl 30,19. Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S: C 38,73; H 1,22; Cl 28,59).

*II l*: R = 2-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ausbeute 2 %, F: 111–113° (aus Benzin). (Gef. C 42,85; H 1,82. Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S: C 42,86; H 1,80).

*II m*: R = 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ausbeute 12 %, F: 96,5–98,5° (aus Benzin). (Gef. C 42,95; H 1,77; S 14,00. Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S: C 42,86; H 1,80; S 14,30).

*II n*: R = 3,4,5-(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, Ausbeute 31 %, F: 132–134° (aus Essigester). (Gef. C 49,30; H 4,03; S 12,99. Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>S: C 49,06; H 4,12; S 11,91).

*5-Methyl-1,3,4-oxathiazol-2-on (II a)*. *II a* wurde aus 0,05 Mol N-(Trichlormethansulfenyl)-acetamid<sup>2</sup> und 0,05 Mol Benzamid, die wie oben in Dioxan umgesetzt wurden, als azeotropes Gemisch mit Benzonitril, Kp. 67–69°/10 mm,  $n_D^{25}$  1,5107, erhalten. Dieses Azeotrop wurde unmittelbar für die Aufnahme des Massenspektrums verwendet.

## LITERATUR

1. Senning, A. *Chem. Commun.* **1965**, 551.
2. Senning, A. *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 1567.
3. Farbenfabriken Bayer AG, Niederl. Patentanmeldung Nr. 6402676 (1964); *Chem. Abstr.* **62** (1965) 9071.
4. Dickoré, K. *Ann.* **671** (1964) 135.
5. Nyquist, R. A. und Potts, W. J. *Spectrochim. Acta* **17** (1961) 679.

Eingegangen am 29. März 1967.