

## ADOLF W. WAGNER und ROLF BANHOLZER \*)

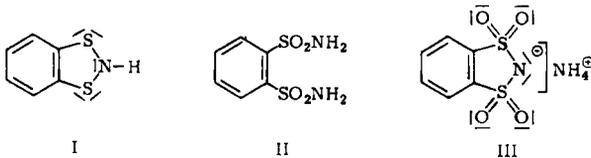
Heterocyclen mit endocyclischer Schwefel-Stickstoff-Doppelbindung, I

1-Substituierte 5-Nitro-1*H*-1.3.2-benzodithiazol-3.3-dioxyde<sup>1)</sup>Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

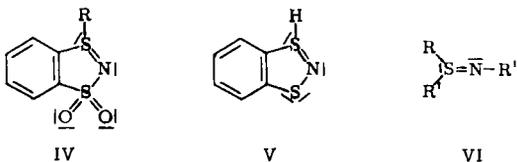
(Eingegangen am 26. Oktober 1962)

Durch dehydrierende Cyclisierung von 5-Nitro-2-alkylmercapto- und 5-Nitro-2-arylmercapto-benzolsulfonamiden werden 1-substituierte 5-Nitro-1*H*-1.3.2-benzodithiazol-3.3-dioxyde (X) gewonnen.

Verbindungen, die sich vom 1.3.2-Benzodithiazol (I) ableiten, sind bisher erst in wenigen Arbeiten beschrieben worden. A. F. HOLLEMAN<sup>2)</sup> erkannte wohl als erster, daß dem von H. LIMPRICHT<sup>3)</sup> sowie von H. E. ARMSTRONG und S. S. NAPPER<sup>4)</sup> dargestellten Diamid der Benzol-disulfonsäure-(1.2) nicht die Konstitution II (Diamidform), sondern III (Ammoniumsalz des cyclischen Imids) zukommt. A. F. HOLLEMAN<sup>2)</sup> hat im Rahmen seiner Arbeiten über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Süßkraft einer Verbindung auch das cyclische Imid (1.3.2-Benzodithiazol-1.1.3.3-tetroxyd, Sulfosaccharin, Benzodisulfonazol) dargestellt, sich aber dann nicht näher mit dieser Verbindungsklasse beschäftigt. Später haben dann noch W. R. HURTLEY und S. SMILES<sup>5)</sup> das 2-Phenylderivat und J. Y. MASUDA und G. H. HAMOR<sup>6)</sup> einige 2-Alkyl- und 2-Dialkylaminoalkylderivate des 1.3.2-Benzodithiazol-1.1.3.3-tetroxyds dargestellt.



Die 1-substituierten 1*H*-1.3.2-Benzodithiazol-3.3-dioxyde (IV) sind bisher noch nicht beschrieben worden. Sie leiten sich von der zu I tautomeren Verbindung V ab und können als cyclische Sulfinimine aufgefaßt werden. Sulfinimine der allgemeinen Formel VI wurden erst-



\*) Teil der Dissertat. R. BANHOLZER, Techn. Hochschule Stuttgart 1960.

1) Vorläufige Mitteil.: A. WAGNER und R. BANHOLZER, Angew. Chem. 71, 311 [1959].

2) Recueil Trav. chim. Pays-Bas 40, 446 [1921].

3) Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 549 [1876].

4) Proc. chem. Soc. [London] 16, 160 [1900].

5) J. chem. Soc. [London] 1926, 1821.

6) J. Amer. pharmac. Assoc. 46, 61 [1957]; C. A. 51, 5298 [1957].

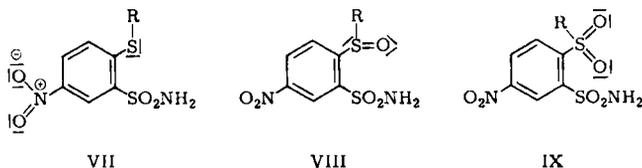
mals von B. H. NICOLET und I. D. WILLARD<sup>7)</sup> beschrieben. Eine kurze Zusammenfassung über Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen dieser Verbindungsklasse geben A. SCHÖBERL und A. WAGNER<sup>8)</sup>.

In der Literatur wurden bis 1941 nur Sulfinimine beschrieben, die aus Thioäthern und Metallsalzen der *N*-Halogen-sulfonamide (z. B. Chloramin T und B) dargestellt worden waren. D. S. TARBELL und C. WEAVER<sup>9)</sup> gelang es, Sulfinimine durch Kondensation von Sulfoxyden mit *p*-Toluolsulfonamid darzustellen. R. APPEL und Mitarbb.<sup>10)</sup> erhielten neuerdings bei der Reaktion von Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure mit Thioäthern die Sulfinimine VI, R' = H. Diese Verbindungen sind wesentlich instabiler als die bisher beschriebenen *N*-acylierten Sulfinimine.

Zur Synthese der 1-substituierten 1*H*-1.3.2-Benzodithiazol-3.3-dioxyde benötigen wir Benzolsulfonamide mit *o*-ständiger Alkyl- bzw. Arylmercaptogruppe. Als Ausgangsverbindung für diese Thioäther bietet sich das 2-Chlor-5-nitro-benzolsulfonamid<sup>11)</sup> an. In ihm ist das Halogenatom durch die Nitrogruppe in *p*-Stellung und die Sulfonamidgruppe in *o*-Stellung aktiviert und sollte daher auch leicht nucleophil zu substituieren sein. Wir erhielten dementsprechend aus 2-Chlor-5-nitro-benzolsulfonamid und Natriummercaptiden in Methanol in sehr guten Ausbeuten die 5-Nitro-2-alkylmercapto- und 5-Nitro-2-arylmercapto-benzolsulfonamide (VII).

Das 2-Chlor-5-nitro-benzolsulfonamid haben wir durch Ammonolyse des Sulfochlorids dargestellt. Letzteres wurde a) analog einigen Patentvorschriften für die Darstellung von Chlornitrobenzolsulfochloriden<sup>12-14)</sup> aus *p*-Nitro-chlorbenzol und Chlorsulfonsäure und b) analog der von H. MEERWEIN und Mitarbb.<sup>15)</sup> angegebenen Methode der Darstellung substituierter Benzolsulfochloride über die Diazotierung des 2-Chlor-5-nitro-aniliniumchlorids und Umsetzung des Diazoniumchlorids mit Schwefeldioxyd und Kupfer(I)-chlorid gewonnen.

Tab. 1 (S. 1182) enthält Schmp., Ausbeute, Analyse und Absorptionsmaxima der UV-Spektren der von uns bisher dargestellten Thioäther VII. Diese sind gelbe, gut kristallisierende Verbindungen, die in Aceton gut löslich sind. In Methanol und Äthanol sind sie in der Kälte schwer und in der Wärme leicht löslich.



7) Science [New York] **53**, 217 [1921]; C. A. **14**, 4193 [1922].

8) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl); IV. Aufl. Bd. IX, S. 220, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1955.

9) J. Amer. chem. Soc. **63**, 2939 [1941].

10) R. APPEL, W. BÜCHNER und E. GUTH, Liebigs Ann. Chem. **618**, 53 [1958].

11) A. CLAUß und C. MANN, Liebigs Ann. Chem. **265**, 91 [1891].

12) BRITISH CELANESE LTD., Engl. Pat. 625757, C. A. **44**, 658 [1950].

13) CAMILLE DREYFUS (Erf. G. W. SEYMOUR, V. S. SALVIN und W. D. JONES) Canad. Pat. 486796, C. **1954**, 7517.

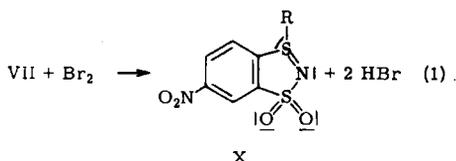
14) K. SAVUWATARI Jap. Pat. 5276 ('52), C. A. **48**, 8822 [1954].

15) H. MEERWEIN, G. DITTMAR, R. GÖLLNER, K. HAFNER, F. MENSCH und O. STEINFORT, Chem. Ber. **90**, 841 [1957].

Einzelne Thioäther haben wir auch mit Wasserstoffperoxyd oder Permanganat zu den 5-Nitro-2-alkylsulfinyl- bzw. 5-Nitro-2-arylsulfinyl-benzolsulfonamiden VIII und den 5-Nitro-2-alkylsulfonyl- bzw. 5-Nitro-2-arylsulfonyl-benzolsulfonamiden IX oxydiert. In den Tabellen 2 und 3 (S. 1183 und 1184) sind die von uns bisher dargestellten Verbindungen VIII und IX mit Schmp., Ausbeute, Analyse und Absorptionsmaxima der UV-Spektren aufgeführt.

Wird zu den gesättigten, methanolischen Lösungen der Thioäther VII ( $R = \text{Äthyl}$ ,  $n\text{-Hexyl}$  und  $p\text{-Tolyl}$ ) Brom gegeben, so verschwindet die Farbe des Broms und die Lösung erwärmt sich. Um den bei der Reaktion entstehenden Bromwasserstoff abzufangen, wird bei der Darstellung der neuen Verbindungen zweckmäßiger in Gegenwart einer Base gearbeitet. Die Reaktion läßt sich auch auf die anderen, in Tab. 1 aufgeführten Thioäther VII übertragen.

Die halogenfreien Reaktionsprodukte sind in kalten Alkalien unlöslich und in ihren IR-Spektren fehlen die NH-Valenzschwingungen der Sulfonamidgruppe. Die Molekulargewichtsbestimmung am Reaktionsprodukt des 5-Nitro-2- $n$ -octylmercaptobenzolsulfonamids zeigt, daß bei der Reaktion keine Dimerisierung oder Polymerisation eingetreten ist. Es haben sich vielmehr die 1-substituierten 5-Nitro-1- $H$ -1.3.2-benzodithiazol-3.3-dioxyde (X) gebildet:



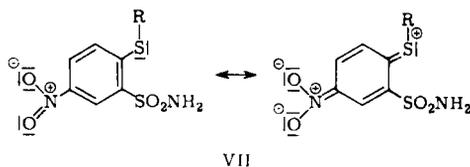
Während mit Jod keine Reaktion eintritt, wird VII mit Natriumhypochlorit oder Chloramin T zu X cyclisiert. Die Sulfoxyde VIII lassen sich mit Acetanhydrid oder mit Thionylchlorid zu den Verbindungen X cyclisieren.

Schmp., Ausbeute, Analyse und Absorptionsmaxima der UV-Spektren der von uns bisher dargestellten Verbindungen X gibt Tab. 4 (S. 1185). Die Verbindungen X sind farblose bis blaßgelbe, gut kristallisierende Substanzen, leicht löslich in Aceton und Dimethylformamid. In Methanol, Äthanol und Nitrobenzol sind sie in der Kälte schwer und bei erhöhten Temperaturen mäßig löslich. In Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Petroläther und Wasser sind sie sehr schwer löslich. In verdünnten Säuren und Laugen sind die Verbindungen X in der Kälte unlöslich. Sie werden aber, wie die  $N$ -Tosyl-sulfinimine<sup>9)</sup>, bei erhöhten Temperaturen durch Säuren zu den Sulfoxyden VIII hydrolysiert. 5-Nitro-1- $n$ -butyl-1- $H$ -1.3.2-benzodithiazol-3.3-dioxyd wird durch methanolische Salzsäure schon bei Raumtemperatur zum 5-Nitro-2- $n$ -butylsulfinyl-benzolsulfonamid hydrolysiert.

Die UV-Daten der Verbindungen VII bis X (Tabb. 1 bis 4) lassen bei den Alkyl- und Arylderivaten von VII ein langwelliges Maximum (333–340  $m\mu$ ) verhältnismäßig hoher Extinktion ( $\log \epsilon$  4.13–4.16) erkennen, das bei den Verbindungen VIII, IX und X fehlt. Bei den Alkylderivaten der Sulfoxyde VIII bzw. Sulfone IX ist noch ein langwelliges Maximum (294–300  $m\mu$  bzw. 290–293  $m\mu$ ) geringer Extinktion ( $\log \epsilon$  3.51–3.71 bzw. 3.30–3.51) vorhanden. Bei den Arylderivaten von VIII und IX und bei den Verbindungen X fehlt auch dieses Maximum,

Im Bereich um 250 m $\mu$  tritt bei allen Verbindungen ein Maximum oder zumindest eine Schulter auf. Dieses Maximum ist in den Spektren der Arylderivate von VIII und IX gegenüber Alkylderivaten um 13–30 m $\mu$  langwellig verschoben. Die Maxima in den Absorptionsspektren der Alkyl- und Arylderivate von X unterscheiden sich um ungefähr 4 m $\mu$  in der Wellenlänge und um den Faktor 1.5 in der Extinktion. Das kurzwellige Maximum im Bereich um 210 m $\mu$  hat bei allen Verbindungen im wesentlichen die gleiche Lage.

Die Spektren zeigen, daß bei den *p*-Nitro-thioäthern VII, wie bei den *p*-Nitranilinen<sup>16,17</sup>, ein mesomeres System vorliegt. Diese Mesomerie ist bei den oxydierten Verbindungen VIII, IX und X gestört.



Über den Mechanismus der dehydrierenden Cyclisierung von VII können erst weitere Versuche Auskunft geben.

Herrn Prof. Dr. H. BREDERECK und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*2-Chlor-5-nitro-benzolsulfchlorid*: a) 157.6 g (1 Mol) *p*-Chlornitrobenzol werden unter Rühren bei 90–100° in 446 g (4 Mol) Chlorsulfonsäure eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird langsam (10°/Stde.) auf 130° erhitzt und 9 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wird die Lösung in Eiswasser eingerührt. Das sich zunächst abscheidende Öl kristallisiert nach einiger Zeit. Die Kristalle werden abfiltriert und mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung sowie mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird aus hochsiedendem Petroläther unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 100 g (39% d. Th.) farblose bis gelbe Kristalle, Schmp. 89–90°, Lit.<sup>11</sup>): 89–90°.

b) 73.4 g (0.42 Mol) *2-Chlor-5-nitro-anilin*<sup>18</sup> werden in 750 ccm konz. Salzsäure gelöst und bis unter 0° abgekühlt. Eine Lösung von 36 g (0.52 Mol) Natriumnitrit in 80 ccm Wasser läßt man unter Rühren und Kühlen in dem Maße in die Aniliniumchloridlösung eintropfen, daß die Temperatur der letzteren nicht über 0° ansteigt. 15 g Kupfer(II)-chlorid werden in 30 ccm Wasser gelöst und zu 800 ccm Eisessig gegeben. Diese Lösung sättigt man bei Raumtemperatur mit Schwefeldioxyd und läßt danach unter Rühren die Diazoniumsalzlösung zufließen. Unter Stickstoffentwicklung scheidet sich das *2-Chlor-5-nitro-benzolsulfchlorid* ab. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung gibt man 1.5 l Wasser zu, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit verd. Essigsäure und trocknet. Ausb. 98.1 g (89.8% d. Th.) farblose bis gelbe Kristalle, Schmp. 88°.

<sup>16</sup>) R. W. H. BERRY, P. BROCKLEHURST und A. BURAWOY, Tetrahedron [London] 10, 109 [1960].

<sup>17</sup>) B. D. PEARSON, Tetrahedron [London] 12, 32 [1961].

<sup>18</sup>) F. D. CHATTAWAY, K. J. P. ORTON und R. C. T. EVANS, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3062 [1900].

*2-Chlor-5-nitro-benzolsulfonamid*: 51.2 g (0.2 Mol) *2-Chlor-5-nitro-benzolsulfochlorid* werden in 250 ccm Chloroform gelöst. Unter Rühren gibt man 96.1 g (1 Mol) Ammoniumcarbonat zu und erhitzt 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden. Das Chloroform wird abdestilliert und nach dem Erkalten aus dem Rückstand das überschüss. Ammoniumcarbonat mit Wasser herausgelöst. Das Sulfonamid wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Aus Benzol oder Methanol/Wasser werden 41 g (86% d. Th.) farblose Nadeln, Schmp. 186–187°, Lit.<sup>11)</sup>: 185–186°, erhalten.

*5-Nitro-2-alkylmercapto- bzw. 5-Nitro-2-arylmercapto-benzolsulfonamide (VII)*: 4.6 g (0.2 Mol) Natrium werden in 50 ccm Methanol gelöst und 0.2 Mol Mercaptan oder Thiophenol zugegeben. Diese Mercaptidlösung läßt man unter Rühren zu 47.3 g (0.2 Mol) *2-Chlor-5-nitro-benzolsulfonamid*, die in 100 ccm heißem Methanol aufgeschlämmt sind, tropfen und erhitzt noch 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden. Danach wird das Methanol weitgehend abdestilliert. Der Rückstand wird in Wasser aufgeschlämmt, filtriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Methanol, Äthanol oder Benzol/Petroläther umkristallisiert.

*5-Nitro-2-alkylsulfinyl- bzw. 5-Nitro-2-arylsulfinyl-benzolsulfonamide (VIII)*: 5 mMol Thioäther VII werden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 5 mMol 30-proz. Wasserstoffperoxyd 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zur heißen Lösung gibt man bis zum Auftreten einer Trübung Wasser, filtriert nach dem Erkalten und wäscht den Rückstand mit Wasser. Das Rohprodukt wird aus Methanol oder Äthanol/Wasser umkristallisiert.

*5-Nitro-2-alkylsulfonyl- bzw. 5-Nitro-2-arylsulfonyl-benzolsulfonamide (IX)*: 5 mMol Thioäther VII werden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 50 mMol 30-proz. Wasserstoffperoxyd 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zur heißen Lösung wird bis zum Auftreten einer Trübung Wasser gegeben, nach dem Erkalten wird filtriert und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird aus Äthanol oder Aceton umkristallisiert.

*1-Substituierte 5-Nitro-1H-1.3.2-benzodithiazol-3.3-dioxyde (X)*: a) 50 mMol Thioäther VII werden in 100 ccm Methanol aufgeschlämmt. Unter Rühren werden 8 g (50 mMol) Brom, in 20 ccm Methanol gelöst, zugetropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich und der Thioäther geht in Lösung. Zur abgekühlten Lösung werden 20 ccm 5n NaOH oder 10.6 g Triäthylamin und 50 ccm Wasser gegeben. Allmählich scheiden sich farblose bis gelbe Kristalle ab. Das mit Wasser gewaschene Rohprodukt kann aus Methanol, Äthanol oder Aceton/Wasser umkristallisiert werden.

b) 150 mMol Thioäther VII werden in 60 ccm 5n NaOH gelöst und unter Rühren und Kühlen 24.0 g (150 mMol) Brom, in 20 ccm Methanol gelöst, zugetropft. Dabei scheiden sich blaßgelbe Kristalle ab. Diese werden abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und aus Methanol, Äthanol oder Aceton/Wasser umkristallisiert.

c) 1.31 g (5 mMol) *5-Nitro-2-äthylmercapto-benzolsulfonamid* werden in 20 ccm Methanol aufgeschlämmt. Unter Rühren werden 6.6 ccm 0.75m NaOCl zugetropft. Dabei geht die Ausgangsverbindung in Lösung, die Lösung hellt sich auf und es bildet sich ein neuer Niederschlag. Nach 30 Min. wird auf 0° abgekühlt und filtriert. Der Filterrückstand wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.71 g (55% d. Th.) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 156° (Zers.).

d) 3.3 g (13 mMol) *5-Nitro-2-äthylmercapto-benzolsulfonamid* werden unter Erwärmen in 50 ccm Methanol gelöst und 3.18 g (13 mMol) Jod und 2.63 g (26 mMol) Triäthylamin zugegeben. Die Lösung entfärbt sich über Nacht. Daraufhin destilliert man das Methanol zum Teil ab, gibt zur heißen Lösung bis zum Auftreten einer Trübung Wasser, filtriert nach dem Erkalten und kristallisiert den Filterrückstand aus Äthanol und Aceton/Wasser um. Ausb. 3.0 g (91% d. Th.) gelbe Kristalle; Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Ausgangsprodukt 184°.

Tab. 1. 5-Nitro-2-alkylmercapto- und 5-Nitro-2-arylmercapto-benzolsulfonamide (VII)

R	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	S	λ (mμ) (log ε)	Absorptionsmaxima der UV-Spektren *) λ (mμ) (log ε)	λ (mμ) (log ε)
Methyl	203	65.3	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (248.3)	Ber. 33.86 Gef. 33.56	3.25 3.18	11.28 10.83		207 (4.3)	244 (3.73)	336 (4.14)
Äthyl	184	83.9	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (262.3)	Ber. 36.63 Gef. 36.54	3.84 3.97	10.68 10.82	24.45 24.42	209 (4.2)	245 (3.68)	340 (4.13)
n-Butyl	144	86.1	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (290.4)	Ber. 41.36 Gef. 41.66	4.86 4.55	9.65 9.85	22.08 21.91	209 (4.3)	246 (3.74)	340 (4.15)
n-Hexyl	102	76.9	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (318.4)	Ber. 45.26 Gef. 45.28	5.70 5.73	8.80 8.71	20.14 19.94	207 (4.3)	[245] (3.73)	340 (4.15)
n-Octyl	114	79.4	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (346.5)	Ber. 48.53 Gef. 48.53	6.40 6.28	8.08 8.17	18.51 17.99	208 (4.3)	245 (3.73)	340 (4.15)
Benzyl	176	80.0	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (324.4)	Ber. 48.13 Gef. 47.79	3.73 3.79	8.64 8.36	19.77 18.97	208 (4.5)	[244] (3.81)	339 (4.16)
Phenyl	196	90.2	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (310.4)	Ber. 46.43 Gef. 45.97	3.25 3.23	9.03 8.97		207 (4.5)	252 (3.90)	333 (4.13)
p-Tolyl	186	78.6	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (324.4)	Ber. 48.13 Gef. 47.59	3.73 3.77	8.64 8.35	19.77 19.56	207 (4.5)	253 (3.94)	336 (4.15)
p-Chlorphenyl	214	95.7	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (344.8)	Ber. 41.80 Gef. 41.73	2.63 2.66	8.12 8.14		<210 (>4.0)	252 (3.94)	332 (4.14)

\*) Aufgenommen in Methanol. [ ] Schulter.

Tab. 2. 5-Nitro-2-alkylsulfinyl- und 5-Nitro-2-arylsulfinyl-benzolsulfonamide (VIII)

R	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			Absorptionsmaxima der UV-Spektren *)		
				C	H	N	S	$\lambda$ (m $\mu$ ) (log $\epsilon$ )	$\lambda$ (m $\mu$ ) (log $\epsilon$ )
Methyl	221	88.0	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (264.3)	Ber. 31.80 Gef. 32.27	3.05 3.30	10.60 10.25		<210 (>4.6)	242 (3.94)
Äthyl	168	95.9	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (278.3)	Ber. 34.52 Gef. 34.67	3.63 3.85	10.07 10.23		210 (4.3)	245 (3.94)
n-Butyl	155	88.9	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (306.4)	Ber. 39.20 Gef. 39.25	4.61 4.86	9.15 8.89	20.93 20.87	209 (4.3)	244 (3.96)
n-Octyl	77	95.5	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (362.5)	Ber. 46.38 Gef. 46.04	6.12 5.94	7.73 7.30		<210 (>4.2)	247 (3.96)
Benzyl	179	77.0	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (340.4)	Ber. 45.87 Gef. 45.90	3.56 3.50	8.23 8.27		<210 (>4.4)	[244] (3.95)
Phenyl	158	83.5	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (326.4)	Ber. 44.15 Gef. 45.90	3.10 3.50	8.58 8.70		<210 (>4.4)	263 (4.03)
p-Tolyl	177	76.4	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (340.4)	Ber. 45.87 Gef. 45.94	3.56 3.69	8.23 8.08		<210 (>4.4)	275 (3.99)
p-Chlorphenyl	190	81.7	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (360.8)	Ber. 39.94 Gef. 40.15	2.52 2.72	7.76 7.36		<210 (>4.0)	263 (4.09)

\*) Aufgenommen in Methanol. [ ] Schulter.

Tab. 3. 5-Nitro-2-alkylsulfonyl- und 5-Nitro-2-arylsulfonyl-benzolsulfonamide (IX)

R	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			Absorptionsmaxima der UV-Spektren *)		
				C	H	N	$\lambda$ (m $\mu$ ) (log e)	$\lambda$ (m $\mu$ ) (log e)	
Methyl	217	89.0	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (280.3)	Ber. 30.00 Gef. 30.21	2.88 2.77	10.00 9.88	211 (4.3)	249 (3.99)	291 (3.30)
Äthyl	180	88.3	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (294.3)	Ber. 32.65 Gef. 32.43	3.41 3.62	9.52 9.69	212 (4.3)	250 (4.05)	293 (3.38)
n-Octyl	88	89.2	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (378.5)	Ber. 44.42 Gef. 44.48	5.86 5.85	7.40 7.15	212 (4.3)	250 (4.03)	292 (3.38)
Benzyl	215	93.7	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (356.4)	Ber. 43.81 Gef. 43.60	3.40 3.16	7.86 8.14	211 (4.4)	249 (4.00)	[290] (3.51)
Phenyl	242	98.0	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (342.4)	Ber. 42.09 Gef. 42.10	2.94 3.15	8.18 8.22	211 (4.3)	262 (4.08)	
p-Tolyl	222	84.4	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (356.4)	Ber. 43.81 Gef. 43.92	3.40 3.75	7.86 8.13	[211] (4.4)	275 (4.02)	
p-Chlor-phenyl	213	76.6	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (376.8)	Ber. 38.25 Gef. 38.15	2.41 2.54	7.43 7.79	<210 (>4.3)	266 (4.11)	

\*) Aufgenommen in Methanol. [ ] Schulter.

Tab. 4. 1-Substituierte 5-Nitro-1*H*-1,3,2-benzodithiazol-3,3-dioxyde (X)

R	Schmp. °C (Zers.)	Ausb. % d. Th. (**)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N S	Absorptionsmaxima der UV-Spektren *) $\lambda$ (m $\mu$ ) (log $\epsilon$ )	$\lambda$ (m $\mu$ ) (log $\epsilon$ )
Methyl	238	b) 81.0	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (246.3)	Ber. 34.13 2.46 11.37 Gef. 34.08 2.53 11.03	210 (4.2)	253 (3.94)
Äthyl	156	a) 76.9 c) 55.0	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (260.3)	Ber. 36.91 3.10 10.76 24.64 Gef. 37.03 3.24 10.83 24.90	212 (4.2)	254 (3.96)
n-Butyl	118	b) 57.9	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (288.3)	Ber. 41.66 4.20 9.71 Gef. 42.01 4.20 10.00	212 (4.2)	254 (3.91)
n-Hexyl	116	a) 63.3	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (316.4)	Ber. 45.55 5.10 8.86 20.27 Gef. 45.30 4.99 8.86 20.09	210 (4.3)	253 (3.97)
n-Octyl	122	a) 91.9	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (Ber. 344.5 Gef. 352 ***)	Ber. 48.81 5.85 8.13 18.61 Gef. 49.32 5.97 8.30 18.77	210 (4.3)	253 (3.96)
Benzyl	169	a) 72.5	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (322.4)	Ber. 48.43 3.13 8.69 19.90 Gef. 48.48 2.96 8.59 19.65	<210 (>4.4)	253 (4.02)
Phenyl	262	a) 92.3	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (308.3)	Ber. 46.74 2.62 9.09 20.80 Gef. 46.56 2.74 9.12 20.61	<210 (>4.4)	257 (4.13)
<i>p</i> -Tolyl	214	a) 80.2	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (322.4)	Ber. 48.43 3.13 8.69 19.90 Gef. 48.49 3.23 9.19 19.54	<210 (>4.4)	258 (4.19)
<i>p</i> -Chlor-phenyl	238	b) 92.1	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (342.8)	Ber. 42.04 2.06 8.17 Gef. 42.05 2.23 8.21	<210 (>4.0)	254 (4.22)

\*) Aufgenommen in Methanol. \*\*) Methode a), b), c) siehe Versuchsteil. \*\*\*) Kryoskop. in Benzol.

e) Die Suspension von 2.62 g (10 mMol) *5-Nitro-2-äthylmercapto-benzolsulfonamid* in 25 ccm Äthanol wird auf 60–70° erwärmt. Unter Rühren läßt man 3.1 g (11 mMol) *Chloramin T*, in 25 ccm Wasser gelöst, zutropfen. Nach 30 Min. werden 50 ccm Wasser zugegeben und die Reaktionsmischung auf 0° abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit viel Wasser und danach mit 10 ccm eiskaltem Methanol gewaschen. Ausb. 2.4 g (92.3% d. Th.) Rohprodukt; Schmp. 150° (Zers.). Eine Probe wird aus Aceton/Wasser umkristallisiert, blaßgelbe Kristalle, Schmp. 156° (Zers.).

f) 0.55 g (2 mMol) *5-Nitro-2-äthylsulfinyl-benzolsulfonamid* werden in 2 ccm *Acetanhydrid* 45 Min. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich Kristalle aus, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen werden. Ausb. 0.3 g (59.6% d. Th.) blaßgelbe Kristalle, Schmp. und Misch-Schmp. mit *5-Nitro-1-äthyl-1H-1.3.2-benzodithiazol-3.3-dioxyd* 156° (Zers.).

g) Eine Probe *5-Nitro-2-äthylsulfinyl-benzolsulfonamid* wird, in Chloroform gelöst, mit einigen Tropfen *Thionylchlorid* unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach einigen Min. wird das Lösungsmittel und das überschüss. *Thionylchlorid* abdestilliert. Der Rückstand wird in Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit *5-Nitro-1-äthyl-1H-1.3.2-benzodithiazol-3.3-dioxyd* 156° (Zers.).

*Hydrolysereaktionen an 1-substituierten 5-Nitro-1H-1.3.2-benzodithiazol-3.3-dioxyden (X):*

a) 2.9 g (10 mMol) *5-Nitro-1-n-butyl-1H-1.3.2-benzodithiazol-3.3-dioxyd* werden in 20 ccm Methanol gelöst und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zur siedenden Lösung werden 30 ccm 10-proz. Salzsäure getropft. Danach wird bis zum Auftreten einer Trübung Wasser zugegeben und die Lösung noch 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich blaßgelbe Kristalle ab, die abfiltriert und aus Methanol/Wasser umkristallisiert werden. Ausb. 2.5 g (80.6% d. Th.) *5-Nitro-2-n-butylsulfinyl-benzolsulfonamid*; Schmp. und Misch-Schmp. 155°.

b) In eine Aufschlammung von *5-Nitro-1-n-butyl-1H-1.3.2-benzodithiazol-3.3-dioxyd* in absol. Methanol wird bis zur Bildung einer klaren Lösung trockener *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der kristalline Destillationsrückstand (Schmp. 147°) enthält nur wenig Halogen. Aus Methanol/Wasser kommen farblose Kristalle; Schmp. und Misch-Schmp. mit *5-Nitro-2-n-butylsulfinyl-benzolsulfonamid* 155°.

c) 0.25 g (0.8 mMol) *5-Nitro-1-methyl-1H-1.3.2-benzodithiazol-3.3-dioxyd* werden in 25 ccm 10-proz. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei bildet sich eine klare Lösung. Beim Erkalten scheiden sich farblose Kristalle ab, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Ausb. 0.24 g (90% d. Th.) *5-Nitro-2-methylsulfinyl-benzolsulfonamid*; Schmp. und Misch-Schmp. 220–221°.

© Verlag Chemie, GmbH. 1963 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Postfach 129/149 · Fernsprecher Sammel-Nr. 3635 · Fernschreiber 04—65 516 chemieverl wnh. · Telegramm-Adresse: Chemie Verlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 190. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16. — Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., 694 Weinheim/Bergstr. — Postfach 129/149 — Postscheckkonten: 6 Frankfurt Nr. 145314, Wien 108750, Zürich VIII 47053, Stockholm 74137. — Banken: Dresdner Bank AG., 68 Mannheim, P 2, 10/13, Volksbank eGmbH., 694 Weinheim, Deutsche Bank AG., 694 Weinheim. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.