

Cyclische Sulfoximide, IV<sup>1)</sup>**3-Imino-3H-1λ<sup>4</sup>,2-benzisothiazol-1-oxide**

Peter Stoss und Gerhard Satzinger\*

Forschungsinstitut der Gödecke AG, Chemische Forschung und Entwicklung,  
D-7800 Freiburg i. Br., Postfach 569

Eingegangen am 23. April 1975

---

2-Sulfinylbenzamide **3** reagieren mit Stickstoffwasserstoffsäure zu 3-Imino-3H-1λ<sup>4</sup>,2-benzisothiazol-1-oxiden **4**, die durch Substitution am Imin-Stickstoff die Derivate **9–12** liefern.

Cyclic Sulfoximides, IV<sup>1)</sup>**3-Imino-3H-1λ<sup>4</sup>,2-benzisothiazole 1-Oxides**

2-Sulfinylbenzamide **3** react with hydrazoic acid to yield 3-imino-3H-1λ<sup>4</sup>,2-benzisothiazole 1-oxides **4**. The derivatives **9–12** are obtained by substitution at the imino-nitrogen.

---

Während zahlreiche offenkettige Sulfoximide, seit der Entdeckung dieser Stoffklasse im Jahr 1950, beschrieben wurden, sind cyclische Sulfoximide erst seit einigen Jahren bekannt. Letztere können formal in zwei Gruppen eingeteilt werden:



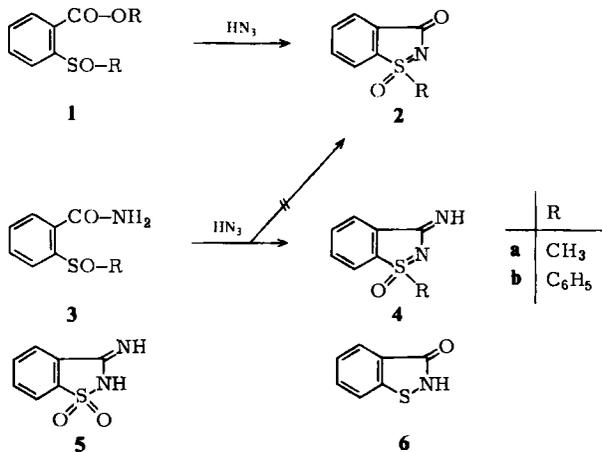
A und B unterscheiden sich durch die Art des Ringschlusses und damit durch die exo- bzw. endocyclische Anordnung der S=N-Doppelbindung. Von beiden Gruppen sind inzwischen Vertreter hergestellt worden<sup>2,3)</sup>.

<sup>1)</sup> III. Mittel.: P. Stoss und G. Satzinger, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1973.

<sup>2)</sup> Beispiele zu Typ A: <sup>2a)</sup> C. R. Johnson und J. J. Rigau, *J. Org. Chem.* 33, 4340 (1968). – <sup>2b)</sup> M. A. Sabol, R. W. Davenport und K. K. Andersen, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2159. – <sup>2c)</sup> J. B. Lambert, C. E. Mixan und D. S. Bailey, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 208 (1972). – <sup>2d)</sup> F. G. Yamagishi, D. R. Rayner, E. T. Zwicker und D. J. Cram, ebenda 95, 1916 (1973). – <sup>2e)</sup> Gödecke AG (Erf. P. Stoss und G. Satzinger), D. O. S. 2341 653 (17. Aug. 1973) [*C. A.* 82, 171009 (1975)].

<sup>3)</sup> Beispiele zu Typ B: <sup>3a)</sup> A. W. Wagner und G. Reinöhl, *Liebigs Ann. Chem.* 675, 189 (1964). – <sup>3b)</sup> P. Stoss und G. Satzinger, *Angew. Chem.* 83, 83 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 10, 76 (1971). – <sup>3c)</sup> C. R. Johnson, G. F. Katekar, R. F. Huxol und E. R. Janiga, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 3771 (1971). – <sup>3d)</sup> T. R. Williams und D. J. Cram, ebenda 93, 7333 (1971). – <sup>3e)</sup> E. Cohnen und J. Mahnke, *Chem. Ber.* 105, 757 (1972). – <sup>3f)</sup> Y. Tamura, T. Miyamoto, H. Taniguchi, K. Sumoto und M. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1729. – <sup>3g)</sup> A. C. Barnes, P. D. Kennewell und J. B. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1973, 776. – <sup>3h)</sup> P. K. Claus, P. Hofbauer und W. Rieder, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3319.

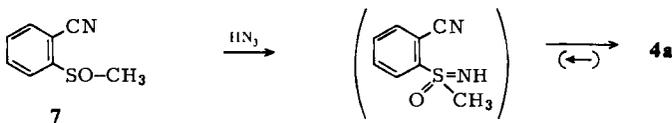
Im Verlauf unserer Arbeiten, mit dem Ziel, Verbindungen des Typ B durch *ortho*-Cyclocondensation herzustellen, erhielten wir aus 2-Sulfinylbenzoesäuren oder deren Ester **1** und Stickstoffwasserstoffsäure 3-Oxo-3*H*-1λ<sup>4</sup>,2-benzisothiazol-1-oxide **2**<sup>3b)</sup>.



Analog sollte aus dem Amid **3** und Stickstoffwasserstoffsäure entweder unter Ammoniak-Abspaltung **2** oder durch Dehydratisierung **4** entstehen. Wir erhielten aus **3** ausschließlich **4**, bedingt durch die Bildung einer Reihe von Nebenprodukten jedoch nur in ca. 50proz. Ausbeute. Bei der Umsetzung von **3a** konnten wir an Nebenprodukten 3-Imino-1,2-benzisothiazolin-1,1-dioxid (**5**) und 1,2-Benzisothiazolin-3-on (**6**) isolieren.

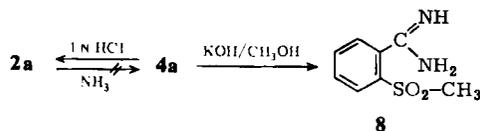
Unter den Reaktionsbedingungen fand demnach partiell eine Entalkylierung am Schwefel statt.

Die Frage, ob die Bildung von **4** über eine *o*-Amido- oder *o*-Cyansulfoximid-Zwischenstufe verläuft, kann noch nicht beantwortet werden. Führt man die Wasserabspaltung vor der Umsetzung mit Stickstoffwasserstoffsäure durch, geht man also z. B. von **7** aus, so erhält man ebenfalls **4a** (43%).



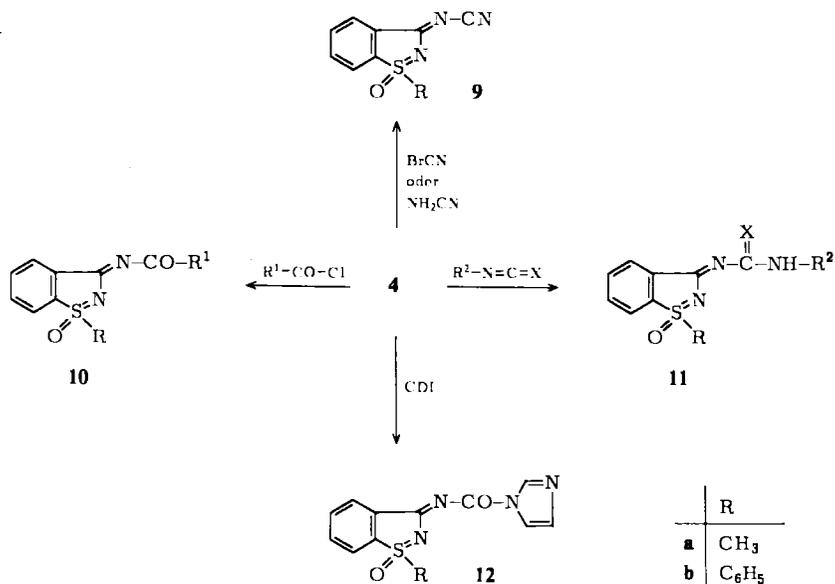
Das in diesem Fall als Zwischenprodukt zu erwartende *o*-Cyansulfoximid konnte nicht isoliert werden. Offenbar liegt das Gleichgewicht ganz auf der Seite der tautomeren cyclischen Form.

Mit Säuren bildet **4** Salze am Imin-Stickstoff. Saure Hydrolyse von **4a** z. B. liefert **2a**. Die Umkehr dieser Reaktion, durch Einwirkung von Ammoniak oder NH<sub>3</sub>-abspaltenden Agentien (Ammoniumcarbonat, Harnstoff) auf **2a**, gelang nicht.



Bei der Einwirkung von Kaliumhydroxid in Methanol auf **4a** tritt eine ungewöhnliche Ringspaltung ein: die im allgemeinen sehr stabile S=N-Bindung des Sulfoximids wird unter Bildung des 2-(Methylsulfonyl)benzamidins (**8**) gespalten. Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektrum stehen im Einklang mit dieser Struktur.

Weitere Reaktionen von **4** erläutert das folgende Schema:



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und X siehe Tabellen im experimentellen Teil

Die *N*-Cyan-Verbindungen **9** erhält man entweder durch Reaktion von **4** mit Bromcyan oder mit Cyanamid. Einwirkung von Carbonsäure-chloriden oder Chlorameisensäureestern auf **4** führt zu den *N*-acylierten Produkten **10**. Mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten reagiert **4** zu den Harnstoffen **11**. *N,N'*-Carbonyldiimidazol setzt sich mit **4a** zu **12a** um, einer bemerkenswert stabilen Verbindung.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir Herrn Direktor Dr. H. Gomahr, Leiter des Forschungsinstitutes der Gödecke AG. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte durch Herrn Dipl.-Phys. Th. Heigl, die der IR-Spektren durch Herrn G. Kranz. Der präparative Teil wurde von Herrn K. Nagel mitbearbeitet.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Dr. Tottoli. – IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 457, in KBr. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60, in CDCl<sub>3</sub>, TMS als innerer Standard.

**2-(Methylsulfinyl)benzamid (3a):** Zu einer Lösung von 159 g 2-(Methylthio)benzamid<sup>4)</sup> in 1.5 Liter Eisessig tropft man unter Rühren bei ca. 10°C 110 g 35proz. Wasserstoffperoxid und läßt das Gemisch 20 h bei Raumtemp. stehen. Danach alkalisiert man unter guter Kühlung mit wäbr. Ammoniak-Lösung. Der erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Aus dem wäbr. Filtrat kann durch kontinuierliche Extraktion mit Äthylacetat eine zusätzliche Menge des Produkts gewonnen werden. Ausb. 166 g (95%), farblose Kristalle, Schmp. 192–193°C.

IR: 3330, 3155 (NH), 1670 (CO), 1010 cm<sup>-1</sup> (SO).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>S (183.2) Ber. C 52.44 H 4.95 N 7.64 S 17.50  
Gef. C 52.48 H 5.03 N 7.40 S 17.63

**2-(Phenylsulfinyl)benzamid (3b):** Wird analog **3a** aus 2-(Phenylthio)benzamid<sup>5)</sup> hergestellt. Ausb. 75%, farblose Kristalle, Schmp. 213°C (aus Äthylacetat/Isopropylalkohol).

IR: 3340, 3180 (NH), 1670 (CO), 1000 cm<sup>-1</sup> (SO).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S (245.3) Ber. C 63.65 H 4.53 N 5.71 S 13.07  
Gef. C 63.42 H 4.69 N 5.68 S 12.77

### 3-Imino-3H-1-methyl-1λ<sup>4</sup>,2-benzisothiazol-1-oxid (4a)

a) Eine Mischung aus 250 g 85proz. Phosphorsäure, 150 g Phosphorpentoxid und 50 g **3a** wird auf 95°C erwärmt. Unter Rühren trägt man im Verlauf 1 h 36 g NaN<sub>3</sub> portionsweise ein. Danach rührt man noch weitere 4 h bei 95°C, kühlt ab und verdünnt mit Wasser. Die schwerlöslichen Nebenprodukte (siehe unten) werden abgesaugt und das Filtrat wird unter Kühlung mit gesättigter, wäbr. Kaliumhydroxid-Lösung alkalisiert. Durch Ausschütteln mit Chloroform erhält man **4a** in Form eines öligen Rückstandes, der beim Anreiben kristallin erstarrt. Ausb. 55%, blaßgelbe Kristalle, Schmp. 125°C (aus Äthylacetat).

IR: 3270 (NH), 1625 (C=N), 1210 cm<sup>-1</sup> (OSN). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.4 ppm (3H), 7.0 (1H, austauschbar), 7.6–8.2 (4H).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS (180.2) Ber. C 53.31 H 4.48 N 15.54 S 17.79  
Gef. C 53.26 H 4.30 N 15.24 S 17.66

**Hydrochlorid:** Farblose Nadeln, Schmp. 186°C (Zers.) (aus Äthanol).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS · HCl (216.7) Ber. C 44.34 H 4.19 Cl 16.36 N 12.93 S 14.80  
Gef. C 44.36 H 4.19 Cl 16.11 N 12.69 S 14.64

**3-Imino-1,2-benzisothiazolin-1,1-dioxid (5):** Durch Umkristallisieren des bei obigem Ansatz anfallenden Nebenproduktes aus Äthanol erhält man **5** in Form farbloser Nadeln. Ausb. 7%, Schmp. 310°C (Lit.-Schmp. 300°C<sup>6)</sup>). Das Produkt ergab korrekte Elementaranalyse und erwies sich in IR- und NMR-Spektrum als identisch mit einem nach Lit.<sup>6)</sup> synthetisierten Produkt.

**1,2-Benzisothiazolin-3-on (6):** Aus den beim Umkristallisieren von **5** erhaltenen Mutterlaugen kann **6** isoliert werden. Ausb. 4%, Schmp. 158–159°C (aus Äthylacetat) (Lit.-Schmp. 157 bis 158°C<sup>7)</sup>). Eine nach Lit.<sup>7)</sup> synthetisierte Vergleichsprobe ergab identische IR- und NMR-Spektren.

<sup>4)</sup> E. W. McClelland und L. A. Warren, J. Chem. Soc. 1929, 2621.

<sup>5)</sup> Merck & Co. (Erf. M. E. Christy), D. O. S. 2046512 (21. Sept. 1970) [C. A. 74, 141315 (1971)]. Es wird die Herstellung ohne Angabe von Daten beschrieben. Wir fanden den Schmp. 178°C (Äthylacetat) und erhielten korrekte Spektren und Elementaranalyse.

<sup>6)</sup> B. Klarmann, Chem. Ber. 85, 162 (1952).

<sup>7)</sup> A. Reissert und E. Manns, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 61, 1308 (1928).

b) Setzt man 2-(Methylsulfinyl)benzoxonitril<sup>8)</sup> (7) mit  $\text{NaN}_3$  in Polyphosphorsäure nach a) um, so erhält man in 43proz. Ausb. ebenfalls **4a**, identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

*3-Imino-3H-1-phenyl-1 $\lambda^4$ ,2-benzisothiazol-1-oxid (4b)*: Aus **3b** und  $\text{NaN}_3$  in Polyphosphorsäure analog **4a**. Nach dem Alkalisieren der wäbr. Phase fällt **4b** in kristalliner Form an und wird abgesaugt. Ausb. 51%, Schmp. 178°C (aus Äthylacetat/Isopropylalkohol).

IR: 3220 (NH), 1630 (C=N), 1240  $\text{cm}^{-1}$  (OSN).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$  (242.3) Ber. C 64.44 H 4.17 N 11.57 S 13.23  
Gef. C 64.68 H 3.96 N 11.44 S 13.20

*1-Methyl-3-oxo-3H-1 $\lambda^4$ ,2-benzisothiazol-1-oxid (2a)*: 1.8 g **4a** werden mit 40 ml 1 N HCl 2 h auf dem Dampfbad erhitzt. Danach gießt man auf Eis und filtriert den Niederschlag ab. Ausb. 1.5 g, Schmp. 210°C (aus Wasser). Identisch mit dem nach Lit.<sup>3b)</sup> erhaltenen Produkt.

*2-(Methylsulfonyl)benzamidin (8)*: 3.6 g **4a**, 5.6 g Kaliumhydroxid und 50 ml Methanol werden 10 h unter Rückfluß erhitzt. Die rot gefärbte Lösung wird eingeeengt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Aus dem Extrakt erhält man nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen kristallinen Rückstand, der aus Äthylacetat umkristallisiert wird. Ausb. 0.8 g, farblose Nadeln, Schmp. 173°C (Zers.).

IR: 3490, 3320 (NH), 1638 (C=N), 1300, 1150  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 3.4$  ppm (3H), 6.0–6.6 (3H, austauschbar), 7.4–8.1 (4H).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (198.3) Ber. C 48.46 H 5.08 N 14.13 S 16.17  
Gef. C 48.74 H 4.81 N 13.94 S 15.99

*3-Cyanimino-1-phenyl-3H-1 $\lambda^4$ ,2-benzisothiazol-1-oxid (9b)*

a) 12.0 g **4b** und 5.00 g Bromcyan werden in 300 ml  $\text{CHCl}_3$  5 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Einengen verbleibende Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 12.7 g (95%), Schmp. 177°C.

IR: 2200 (C $\equiv$ N), 1600 (C=N), 1250  $\text{cm}^{-1}$  (OSN).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{OS}$  (267.3) Ber. C 62.90 H 3.40 N 15.72 S 12.00  
Gef. C 62.85 H 3.42 N 15.45 S 11.92

b) 1.2 g **4b** und 0.21 g Cyanamid werden in 100 ml absol. Äthanol 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen kristallisiert man aus Äthanol um. Ausb. 1.2 g (92%), identisch mit dem nach a) gewonnenen Produkt.

*3-Cyanimino-1-methyl-3H-1 $\lambda^4$ ,2-benzisothiazol-1-oxid (9a)*: Aus **4a** und Cyanamid oder Bromcyan wie vorstehend beschrieben. Schmp. 245°C (aus Methanol), Ausb. 85%.

IR: 2200, 2180 (C $\equiv$ N), 1595 (C=N), 1230  $\text{cm}^{-1}$  (OSN).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{OS}$  (205.2) Ber. C 52.67 H 3.44 N 20.48 S 15.62  
Gef. C 52.71 H 3.45 N 20.24 S 15.68

*3-Acylimino-3H-1 $\lambda^4$ ,2-benzisothiazol-1-oxide (10)*: Zu einer Lösung von 0.10 mol **4** und 0.11 mol Triäthylamin in 250 ml  $\text{CHCl}_3$  tropft man unter Rühren 0.10 mol des entsprechenden Acylchlorids. Danach rührt man solange, bis im DC vollständige Umsetzung festzustellen ist. In einigen Fällen ist kurzes Erhitzen notwendig. Man gießt auf Eiswasser, trennt die Schichten, wäscht die organ. Phase mit verd. Salzsäure und Wasser und engt ein. Der Rückstand wird aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert (siehe Tab. 1).

*3-Carbamoylimino-3H-1 $\lambda^4$ ,2-benzisothiazol-1-oxide (11)*: 0.10 mol **4** und 0.11 mol des entsprechenden Isocyanats bzw. Isothiocyanats werden in 200 ml Aceton unter Rückfluß erhitzt, bis im DC

<sup>8)</sup> U. Folli, D. Iarossi und G. Torre, Ric. Sci. **38**, 914 (1968) [C. A. **71**, 3099 (1969)].

Tab. 1. Acyl-Verbindungen 10

-3H-1 $\lambda$ ,4,2-benz- isothiazol-1-oxid	R	R <sup>1</sup>	Schmp. (°C)	Lösungsmittel	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S
<i>1-Methyl-Verbindungen 10 a</i>										
3-(2-Hydroxybenzoyl- imino)-1-methyl-	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OH-(o)	168-169	Äthanol	45	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (300.4)	Ber. 59.98 Gef. 60.15	4.03 4.07	9.33 9.26	10.68 10.67
3-(Methoxycarbonyl- imino)-1-methyl-	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	165-166	Isopropylalkohol	53	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (238.3)	Ber. 50.40 Gef. 50.35	4.23 4.48	11.76 11.57	13.46 13.28
3-( <i>sec</i> -Butoxycarbonyl- imino)-1-methyl-	CH <sub>3</sub>	OCH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	125	Isopropylalkohol	65	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (280.4)	Ber. 55.69 Gef. 55.70	5.75 5.63	10.00 9.80	11.44 11.13
3-[(2-Methoxyäthoxy)- carbonylimino]- 1-methyl-	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	108-109	Isopropylalkohol	88	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (282.3)	Ber. 51.05 Gef. 51.14	5.00 4.98	9.92 9.71	11.36 11.23
3-(Cyclohexyloxy- carbonylimino)- 1-methyl-	CH <sub>3</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	127-128	Isopropylalkohol	65	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (306.4)	Ber. 58.79 Gef. 58.98	5.92 6.12	9.15 9.10	10.46 10.22
1-Methyl-3-(phenoxy- carbonylimino)-	CH <sub>3</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	140-141	Isopropylalkohol	83	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (300.4)	Ber. 59.98 Gef. 59.88	4.03 4.18	9.33 9.50	10.68 10.71

Tab. 1 (Fortsetzung)

-3H-1 $\lambda^4$ ,2-benz- isothiazol-1-oxid	R	R <sup>1</sup>	Schmp. (°C)	Lösungsmittel	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S
<i>1-Phenyl-Verbindungen 10b</i>										
3-Acetylimino-1-phenyl-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	119	Äthylacetat	56	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (284.3)	Ber. 63.37 Gef. 63.24	4.25 4.34	9.85 9.87	11.28 11.00
1-Phenyl-3-propionyl- imino-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	170	Äthylacetat	77	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (298.4)	Ber. 64.40 Gef. 64.34	4.73 4.72	9.39 9.25	10.75 10.53
3-Isobutyryl- imino-1-phenyl-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	122	Äthylacetat/ Diisopropyläther	55	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (312.4)	Ber. 65.37 Gef. 65.32	5.16 5.14	8.97 8.73	10.26 10.07
1-Phenyl-3-(phenyl- acetyl)imino-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	120	Acetonitril	46	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (360.4)	Ber. 69.98 Gef. 69.82	4.47 4.41	7.77 7.61	8.89 9.02
3-(3-Methoxybenzoyl- imino)-1-phenyl-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> ( <i>m</i> )	134	Äthylacetat/ Diisopropyläther	47	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (376.4)	Ber. 67.02 Gef. 67.20	4.29 4.58	7.41 7.55	8.52 8.41
3-(2-Acetoxybenzoyl- imino)-1-phenyl-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCOCH <sub>3</sub> ( <i>o</i> )	160	Äthylacetat	60	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (403.4)	Ber. 65.17 Gef. 65.22	4.22 4.04	6.91 7.03	7.91 8.00
3-[(4-Chlorphenoxy)- acetyl]imino]-1-phenyl-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl( <i>p</i> )	195	Acetonitril	40	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (410.9)	Ber. 61.39 Gef. 61.62	3.68 3.83	6.82 7.01	7.75 7.85
3-(Äthoxycarbonyl- imino)-1-phenyl-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	163	Äthanol	63	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (314.4)	Ber. 61.13 Gef. 60.97	4.49 4.36	8.91 8.71	10.20 10.18
3-(Phenoxy-carbonyl- imino)-1-phenyl-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	173	Methanol	50	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (362.4)	Ber. 66.28 Gef. 66.55	3.90 4.14	7.73 7.73	8.85 8.63

Tab. 2. Harnstoffe II

	R	X	R <sup>2</sup>	Schmp. (°C)	Lösungsmittel	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S
-3H-1 $\lambda$ ,4,2-benz- isothiazol-1-oxid											
<i>1-Methyl-Verbindungen 11 a</i>											
1-Methyl-3-(phenyl- carbamoylimino)-	CH <sub>3</sub>	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	188–189	Isopropylalkohol/ Äthanol	84	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (299.4)	Ber. 60.18 Gef. 60.46	4.38 4.59	14.04 13.77	10.71 10.57
3-(Allylthiocarbamoyl- imino)-1-methyl-	CH <sub>3</sub>	S	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	156–157	Äthanol	91	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>2</sub> (279.4)	Ber. 51.59 Gef. 51.54	4.69 4.83	15.04 14.82	22.96 22.77
3-[(2-Chloräthyl)- carbamoylimino]-1- methyl-	CH <sub>3</sub>	O	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	130	Aceton	85	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (285.8)	Ber. 46.23 Gef. 46.00	4.23 4.26	14.70 14.64	11.22 11.20
<i>1-Phenyl-Verbindungen 11 b</i>											
3-(Butylcarbamoyl- imino)-1-phenyl-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	170	Äthylacetat	70	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (341.4)	Ber. 63.32 Gef. 63.14	5.61 5.61	12.31 12.23	9.39 9.12
3-[(2-Chloräthyl)- carbamoylimino]-1- phenyl-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	165	Äthylacetat	70	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (347.8)	Ber. 55.23 Gef. 55.49	4.06 4.14	12.09 11.99	9.22 9.12

kein Ausgangsprodukt mehr nachzuweisen ist. Man engt i. Vak. ein und kristallisiert aus dem angegebenen Lösungsmittel um (siehe Tab. 2).

*3-(1-Imidazolylcarbonylimino)-1-methyl-3H-1λ<sup>4</sup>,2-benzisothiazol-1-oxid (12a)*: 1.8 g **4a** werden mit 1.8 g *N,N'*-Carbonyldiimidazol in 60 ml absol. THF 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen saugt man den entstandenen Niederschlag ab und kristallisiert aus Äthanol um. Schmp. 184°C (Zers.), Ausb. 2.5 g (91%).

IR: 1690 (CO), 1620 (C=N), 1230 cm<sup>-1</sup> (OSN).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S (274.3) Ber. C 52.54 H 3.67 N 20.42 S 11.69  
Gef. C 52.48 H 3.84 N 20.29 S 11.64

[187/75]