

Über das Dihydro-1,4-benzthiazin und ähnliche Verbindungen

Von

O. Hromatka*, M. Vaculny, J. Augl und K. Wiltsehke

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

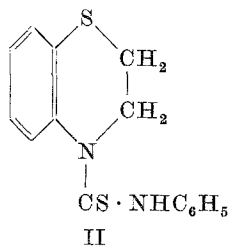
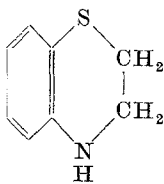
(Eingegangen am 10. Juli 1957)

Im Gegensatz zu den Angaben der Literatur entsteht aus o-Aminothiophenol, Äthylenoxyd und KOH nicht Dihydro-1,4-benzthiazin, sondern β -Hydroxyäthyl-o-aminophenylsulfid, ebenso auch bei der Reduktion von β -Hydroxyäthyl-o-nitrophenylsulfid mit SnCl_2 und HCl.

Bei der von Langlet beschriebenen Reaktion wird aus o-Aminothiophenol, Dibromäthan und KOH 1,2-Di-o-aminothiophenyläthan, daneben ein Öl erhalten, das Dihydro-1,4-benzthiazin enthält. Letztere Verbindung wurde kristallisiert und rein durch Behandeln von 3-Oxo-dihydro-1,4-benzthiazin mit LiAlH_4 gewonnen. Dihydro-1,4-benzthiazin-1-dioxyd läßt sich entsprechend den Literaturangaben aus β -Chloräthyl-o-nitrophenyl-sulfon herstellen.

Zu Vergleichszwecken wurde Äthyl-o-aminophenyl-sulfon hergestellt.

In einer früheren Abhandlung¹ wurde festgestellt, daß aus o-Aminothiophenol und Cyclohexenoxyd in alkalischer Lösung nicht Hexahydro-

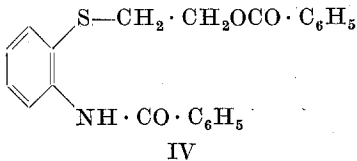
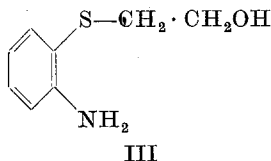


* Herrn Prof. Dr. F. Wessely zu seinem 60. Geburtstag freundlichst gewidmet.

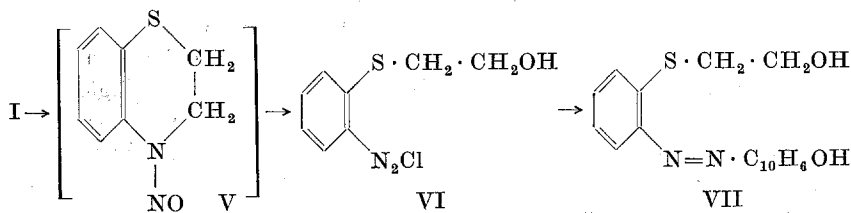
¹ O. Hromatka, M. Vaculny, H. Petrousek und F. Grass, Mh. Chem. 88, 307 (1957).

phenthiazin entsteht, sondern 2-Hydroxycyclohexyl-2-aminophenyl-sulfid. Nach diesem Ergebnis war es sehr unwahrscheinlich, daß Dihydro-1,4-benzthiazin I nach den Angaben von *Culvenor*, *Davies* und *Heath*² aus o-Aminothiophenol und Äthylenoxyd gebildet werden könnte. *Culvenor* gab für das von ihm erhaltene Öl vom Sdp.₂₀ 203 bis 210° keine Analysen an. Er erhielt aber daraus mit Phenylisothiocyanat Kristalle vom Schmp. 128 bis 129°, die er für identisch mit der gleich schmelzenden Verbindung II von *Langlet*³ hielt. *Langlet* hatte aus o-Aminothiophenol, Äthylenbromid und KOH in geringer Ausbeute ein öliges Dihydro-1,4-benzthiazin erhalten und dieses durch Bildung der Verbindung II vom Schmp. 129° mit Phenylisothiocyanat charakterisiert.

Nach *Culvenor* beschäftigten sich auch *Fusco* und *Palazzo*⁴ mit dem Dihydro-1,4-benzthiazin und behaupteten, daß bei der Reduktion von β-Hydroxyäthyl-o-nitrophenylsulfid mit Zinn und HCl nicht das erwartete β-Hydroxyäthyl-o-aminophenylsulfid III entstünde, sondern unter gleichzeitigem Ringschluß Dihydro-1,4-benzthiazin I. Die von *Fusco* und *Palazzo* erhaltene Verbindung vom Sdp._{1,5} 144° erstarrte zu Kristallen vom Schmp. 38°. Es ist sehr verwunderlich, daß die Autoren die kristallisierte Base nicht analysierten, sondern ein hygroskopisches Hydrochlorid, ein Pikrolonat vom Zersp. 168° und ein Tartrat vom Schmp. 125° herstellten. Nur in letzterer Verbindung wurde ein Gehalt von 10,29% S angegeben, der aber besser für das Tartrat von III — S ber. 10,04 — als von I — S ber. 10,64 — stimmt.



Fusco und *Palazzo* standen offenbar unter dem durch *Culvenor* in die Literatur gekommenen Vorurteil und erklärten die von ihnen experi-



² C. C. I. *Culvenor*, *W. Davies* und *N. S. Heath*, J. Chem. Soc. London 1949, 278.

³ *Langlet*, Bihang till Svenska Vet. Akad. Handlingar 22, II, 8 (*Beilstein*, 4. Aufl., Bd. XXVII, S. 34).

⁴ *R. Fusco* und *G. Palazzo*, Gazz. chim. ital. 81, 735 (1951).

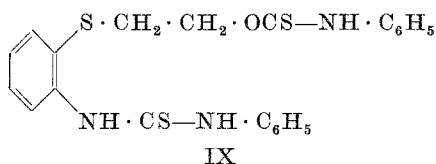
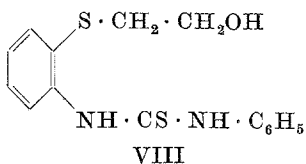
mentell richtig beschriebene Bildung der Dibenzoylverbindung IV mit einer Ringöffnung von I; sie stellten auch für die Diazotierung und Kupplung mit β -Naphthol, die zu einem analysierten Azofarbstoff führte, den folgenden, über eine Ringöffnung verlaufenden Reaktionsweg auf und nahmen an, daß bei der ebenfalls durchgeführten Reduktion von VII wieder unter Ringschluß Dihydro-1,4-benzthiazin I entstünde.

Beim Nacharbeiten dieser Literaturstellen konnten wir folgendes feststellen:

Aus Äthylendioxyd, KOH und o-Aminothiophenol nach *Culvenor* oder auch o,o'-Dianilin-disulfid entsteht eine ölige Base, die nach der Reinigung durch Vakuumdestillation zu Kristallen vom Schmp. 37° erstarrt. Die Analysenwerte dieser Base, besonders die Werte des direkt bestimmten Sauerstoffes, lassen sich nicht mit der Formel C_8H_9NS (I), sondern nur mit $C_8H_{11}ONS$ vereinbaren. Dies läßt auf das Vorliegen von Verbindung III schließen. Auch durch Reduktion von β -Hydroxy-äthyl-o-nitro-phenylsulfid mit Zinn und HCl wird die gleiche Base erhalten.

Die Basen $C_8H_{11}ONS$ gaben mit der äquivalenten Menge Phenylisothiocyanat Kristalle vom Schmp. 129° , deren Analyse aber die von *Langlet* angegebene Formel II ausschloß, dagegen gut auf Formel VIII stimmte.

Daß nur die leichter reagierende NH_2 -Gruppe zum Thioharnstoff umgesetzt, während die OH-Gruppe nicht substituiert wurde, ist durch

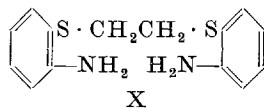


die Reaktionsbedingungen gegeben. Formel IX ist durch die Analysenwerte auszuschließen.

Die von uns vorgeschlagene Formel III für die Base vom Schmp. 37° wird durch die von *Fusco* und *Palazzo* ausgeführte Diazotierung und Kupplung mit β -Naphthol sowie durch die von diesen Autoren beobachtete Bildung einer Dibenzoylverbindung zwanglos bekräftigt.

Um den Einwand der leichten Aufspaltung des Dihydrobenzthiazinringes durch Einwirkung von Reagenzien auszuschließen, zogen wir die IR-Spektroskopie heran und konnten eindeutig die Gegenwart der primären NH_2 -Gruppe durch das Vorliegen von zwei ν -NH-Banden, die durch ihre Verbreiterung auf Assoziation schließen lassen, nachweisen und die Anwesenheit einer OH-Gruppe durch das Vorhandensein einer scharfen ν -OH-Bande bestätigen. Das Vorliegen einer Assoziation der OH-Gruppe wird durch eine Schulter bei $\sim 3550 \text{ cm}^{-1}$ wahrscheinlich gemacht. —

Die Base ist daher β -Hydroxyäthyl-o-aminophenylsulfid III. Wir mußten uns daher auch mit dem von *Langlet* beschriebenen Dihydro-1,4-benzthiazin beschäftigen. Arbeitet man nach den Angaben dieses Autors, so erhält man zunächst aus o-Aminothiophenol, Äthylenbromid und KOH Kristalle vom Schmp. 76 bis 77°. Nach den Mikroanalysen und dem Ergebnis der IR-Spektroskopie, bei der eindeutig zwei ν -NH-Banden nachgewiesen wurden, muß es sich um das Äthylen-bis-2-aminophenylsulfid X handeln, das bereits von *Fromm*, *Benzinger* und *Schäfer*⁵ aus der entsprechenden Dinitroverbindung erhalten worden war. Auch *Unger*⁶ dürfte bei der Umsetzung von o-Aminothiophenol mit 1,2-Dibromäthan dieselbe Verbindung — Schmp. 82° — erhalten haben. Neben dieser Verbindung entsteht ein Öl, das bei



0,02 Torr und einer Luftbadtemp. von 125 bis 170° destilliert wurde. Setzt man die ölige Base mit Phenylisothiocyanat um, so erhält man entsprechend den Angaben von *Langlet* Kristalle, deren Schmp. durch öfteres Umkristallisieren aus Äthanol endlich auf 129° gebracht werden kann. Diese Verbindung gibt aber mit der nach *Culvenor* erhaltenen Verbindung vom gleichen Schmp. eine starke Depression des Schmp. Die Analyse stimmt für die Bruttoformel $C_{15}H_{14}N_2S_2$. Die von *Langlet* als Dihydrobenzthiazin bezeichnete ölige Base war aber nicht rein. Dies geht bereits aus den Angaben von *Langlet* selbst hervor. Das von uns beim Nacharbeiten der Literaturangaben erhaltene Öl wurde im IR untersucht und zeigte zwei starke ν -NH-Banden als Beweis für NH_2 -Gruppe. Allerdings besitzt eine dieser Banden an der Stelle, an der reines Dihydro-1,4-benzthiazin (siehe unten) die einzige ν -NH-Bande besitzt, eine Asymmetrie. Zur weiteren Sicherstellung der Ergebnisse stellten wir Dihydro-1,4-benzthiazin I auf einem Wege her, der als Konstitutionsbeweis dienen kann, nämlich durch Reduktion des öfters in der Literatur erwähnten 3-Oxodihydro-1,4-benzthiazins XI mit $LiAlH_4$ ⁷. Das Reaktionsprodukt wurde so rein in Kristallen vom Schmp. 34 bis 35° erhalten, die sich beim Mischen mit β -Hydroxyäthyl-o-aminophenylsulfid vom Schmp. 37° bereits bei Raumtemp. verflüssigten. Im IR zeigte diese Verbindung eindeutig nur mehr eine ν -NH-Bande. Mit Phenylisothiocyanat entsteht Verbindung II vom Schmp. 129°. Die Identität mit dem von *Langlet* erhaltenen Thioharnstoffderivat wurde durch Mischschmp. und den Vergleich der beiden IR-Spektren bewiesen.

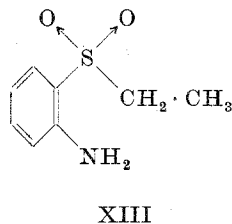
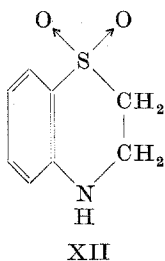
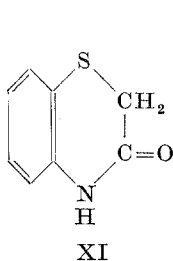
Ohne Schwierigkeit konnten wir die Angaben von *Fusco* und *Palazzo* über die Herstellung von Dihydro-1,4-benzthiazin-1-dioxyd XII aus

⁵ *E. Fromm, H. Benzinger und F. Schäfer, Ann. Chem. 394, 332 (1912).*

⁶ *O. Unger, Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 609 (1897).*

⁷ *J. Cymerman Craig, W. P. Roger und G. P. Warwick, Austral. J. Chem. 8, 252 (1955).*

β -Chloräthyl-o-nitrophenyl-sulfon mit SnCl_2 und HCl reproduzieren. Das IR-Spektrum von XII gab eindeutig eine einzige ν -NH-Bande,



die in der Feststoffaufnahme eine Assoziationsschulter zeigt. Das IR-Spektrum ist insofern äußerst interessant, als hier wie auch bei den Aufnahmen weiterer Sulfone dieser Reihe eine starke Intensitätsverminderung der ν -CH-Banden zu beobachten ist⁸.

Zur Sicherheit synthetisierten wir das um zwei H-Atome reichere Äthyl-o-aminophenylsulfon XIII, dessen Bildung statt XII bei der Reduktion von *Fusco* und *Palazzo* möglich gewesen wäre. Die Verbindung war auf anderem Wege⁹ bereits erhalten worden. Auch diese Verbindung zeigt im IR zwei ν -NH-Banden und damit die Gegenwart einer NH_2 -Gruppe. Auch die p-Nitrobenzoylverbindung von XIII zeigt erwartungsgemäß eine ν -NH-Bande, die durch die Substitution des N mit einem schweren Rest in niedrigere Frequenzen verschoben ist.

Experimenteller Teil

2-Hydroxyäthyl-o-aminophenyl-sulfid (III)

a) Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 5,0 g o-Aminothiophenol und 2,2 g KOH in 40 ml Äthanol wurden langsam 4,0 g Äthylenoxyd getropft; anschließend wurde 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich gelbe Öltropfen abschieden, die ausgeäthert wurden. Der mit Na_2SO_4 getrocknete Ätherauszug wurde eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 0,02 Torr destilliert. Das von 110 bis 130° Luftbadtemp. destillierte hellgelbe Öl kristallisierte nach längerem Stehen. Schmp. 37°. Ausbeute 4,5 g. Unter Luftzutritt langsame Zersetzung.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ONS}$.

Ber. C 56,77, H 6,55, O 9,45, N 8,28, S 18,95.
Gef. C 57,10, 57,19, H 6,65, 6,60, O 9,41, 9,54, N 8,28, 8,17, S 18,90, 18,92.

⁸ Die nähere Untersuchung dieser Frage wird in der Dissertationsarbeit des einen von uns (K. W.) fortgesetzt werden. In dieser Dissertation werden auch sämtliche hier diskutierten IR-Spektren veröffentlicht werden.

⁹ K. Schimmelschmidt und H. Thomä (A. P. 1939416 vom 23. I. 1933), übertragen an General Aniline Works, Inc.

IR-Spektrum¹⁰ in CCl₄-Lösung, 0,1 M/L:

3625 cm⁻¹ (ν -OH-frei ; 3550 cm⁻¹ (ν -OH assoziiert);

3470 cm⁻¹ und 3336 cm⁻¹ ($\nu_{\text{asymm.}}$ und $\nu_{\text{symm.}}$ NH₂).

b) Eine unter Eiskühlung hergestellte Mischung von 1,25 g o,o'-Dianilindisulfid, 0,6 g KOH, 10 ml Äthanol und 1,0 g Äthylenoxyd wurde 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, wobei langsam Braunfärbung auftrat. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Xylol extrahiert, die Xylollösung im Vak. eingedampft und der braune Ölrückstand im Kugelrohr im Hochvak. destilliert. Ausbeute 0,48 g (40% d. Th.).

C₈H₁₁ONS. Ber. C 56,77, H 6,55, O 9,45.

Gef. C 56,34, 56,25, H 6,52, 6,69, O 9,60, 9,65.

c) 9,0 g β -Hydroxyäthyl-o-nitrophenyl-sulfid wurden in 10 ml Wasser, 10 ml Eisessig, 25 ml konz. HCl mit 18 g Sn gering erwärmt, wobei dann die Reaktion unter genügender Wärmeentwicklung zu Ende lief. Es wurde mit Wasser verdünnt, mit NaOH alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die getrocknete Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand bei 0,2 Torr im Kugelrohr destilliert. Die bei einer Luftbadtemp. von 120 bis 140° destillierende Hauptfraktion betrug 5,5 g. Sie erstarrte zu Kristallen vom Schmp. 37°.

Umsetzung von Verbindung III mit Phenylisothiocyanat zu VIII

2,62 g β -Hydroxyäthyl-o-aminophenyl-sulfid wurden in 12 ml Äthanol gelöst und mit 2,10 g Phenyl-isothiocyanat versetzt. Langsame Abscheidung farbloser Kristalle in fast quantitativer Ausbeute. Dreimal aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 129°. Proben des nach den Methoden a, b und c bereiteten β -Hydroxy-äthyl-o-aminophenyl-sulfids gaben untereinander identische Derivate mit Phenylisothiocyanat.

C₁₅H₁₆ON₂S₂. Ber. C 59,18, H 5,30, S 21,07.

Gef. C 59,17, 59,13, H 5,25, 5,25, S 21,18, 21,19.

Dihydro-1,4-benzthiazin (I)

a) Zu 6,3 g o-Aminothiophenol in 50 ml Äthanol wurden 2,8 g KOH und 28,2 g Äthylenbromid gegeben und 2 Stdn. unter Rückflußkühlung und Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit H₂O verdünnt und mit Äther extrahiert. Beim Eindampfen der mit K₂CO₃ getrockneten Ätherlösung schieden sich zunächst Kristalle vom Schmp. 76 bis 77° aus, die abgesaugt wurden (siehe Verbindung X). Das durch Eindampfen der Mutterlaugen gewonnene Öl wurde bei 0,02 Torr und 125 bis 170° Luftbadtemp. aus einem Kugelrohr destilliert. Ausbeute 4,0 g.

IR-Spektrum in CCl₄-Lösung, 0,1 M/L: keine ν -OH-Bande; 3478 cm⁻¹ und 3374 cm⁻¹ ($\nu_{\text{asymm.}}$ und $\nu_{\text{symm.}}$ NH₂).

b) In einem 500-ml-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr versehen war und sich auf einem heizbaren magnetischen Rührwerk befand, wurde unter Durchleiten von sauerstofffreiem, trockenem N₂ eine Lösung von 1,5 g LiAlH₄ in 100 ml Tetrahydro-

¹⁰ Alle Messungen wurden mit dem *Perkin-Elmer*-IR-Spektrographen, Modell 12 C/112, und einem CaF₂-Prisma durchgeführt. Die Zuordnung der Spektren erfolgte nach *L. I. Bellamy*, UR-Spektren und chemische Konstitution. Steinkopff. 1955. Siehe auch Anm. 1.

furan hergestellt und auf 0° gekühlt. Dann wurden 7,0 g 3-Oxo-dihydro-1,4-benzthiazin in 170 ml Tetrahydrofuran langsam zugesetzt. Anschließend wurde 1/2 Std. unter weiterem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde durch Zugabe von 1,5 ml H₂O, 3 ml 2 n NaOH und 4 ml H₂O zersetzt, wodurch sich ein gut filtrierbarer Niederschlag ausschied. Die Lösung in Tetrahydrofuran wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und hinterließ beim Eindampfen 6,3 g Öl. Durch Behandeln mit verd. HCl und Schütteln mit CHCl₃ wurden nichtbasische Stoffe entfernt. Die alkalisch gemachte salzsaure Lösung wurde ausgeäthert. Die getrockneten Ätherauszüge hinterließen beim Eindampfen ein zu Kristallen vom Schmp. 34 — 35° erstarrendes Öl. Ausb.: 3,0 g.

C₈H₉NS. Ber. C 63,45, H 6,00. Gef. C 64,12, H 5,98.

IR-Spektrum in CCl₄-Lösung, 0,1 M/L: keine ν-OH-Bande; eine starke ν-NH-Bande bei 3438 cm⁻¹.

Umsetzung von Verbindung I mit Phenylisothiocyanat zu II

Sowohl das nach Langlet — Methode a — gewonnene rohe Öl, als auch die nach Methode b gewonnenen Kristalle wurden z. B. wie folgt umgesetzt:

1,13 g Verbindung I, 3 ml Äthanol und 1,01 g Phenylisothiocyanat wurden gelöst und über Nacht bei Raumtemp. stehen gelassen. Ausgeschiedene farblose Kristalle, Ausbeute 1,0 g. Dreimal aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 129°. Mischung der nach a oder b hergestellten Präparate gibt keine Depression des Schmp. Dagegen tritt mit Verbindung VIII starke Schmp.-Depression auf.

C₁₅H₁₄N₂S₂.

Ber. C 62,90, H 4,93, N 9,78, S 22,39.

Gef. C 62,72, 62,77, H 4,84, 4,95, N 9,96, 9,91, S 22,65, 22,52.

IR-Spektrum: Die Reaktionsprodukte der nach a oder b hergestellten Verbindungen mit Phenylisothiocyanat wurden in KBr gepreßt und aufgenommen. Sie ergeben beide das gleiche Spektrum, womit ihre Identität bewiesen ist.

Äthylen-bis-[2-aminophenylsulfid] (X)

Die bei der Reaktion nach Langlet gewonnenen Kristalle wurden aus Äther umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 76 bis 77°.

C₁₄H₁₆N₂S₂. Ber. C 60,90, H 5,83. Gef. C 61,30, 61,23, H 5,97, 5,96.

IR-Spektrum in CCl₄-Lösung, 0,05 M/L: keine ν-OH-Bande; 3478 cm⁻¹ und 3366 cm⁻¹ (ν_{asymm.} und ν_{symm.} NH₂).

Dihydro-1,4-benzthiazin-1-dioxyd (XII)

3,5 g β-Chloräthyl-o-nitrophenyl-sulfon werden in 15 ml konz. HCl und 30 ml Eisessig gelöst und mit 12,0 g SnCl₂ · 2 H₂O 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt und die saure Lösung mit Äther extrahiert. Nach Trocknen über K₂CO₃ wurde die Ätherlösung eingedampft und der Rückstand bei 0,003 Torr destilliert. Die bei der Luftbadtemp. von 140 bis 160° siedende Hauptfraktion kristallisierte zwar, war jedoch noch mit Ausgangssubstanz verunreinigt, deren Entfernung durch Umkristallisieren aus Äthanol nicht gelang. Die Reinigung gelang durch Lösen in 15%iger heißer HCl, Filtration von den Verunreinigungen,

Alkalischemachen des Filtrates und Ausäthern. Der Ätherrückstand kristallisiert. Schmp. 143 bis 144° entsprechend den Angaben von *Fusco* und *Palazzo*.

$C_8H_9O_2NS$. Ber. C 52,44, H 4,95, N 7,67, S 17,50.
Gef. C 52,69, H 4,89, N 7,64, S 17,33.

IR-Spektrum der Substanz, eingepreßt in KBr: keine ν -OH-Bande; 3382 cm^{-1} (scharfe ν -NH-Bande mit Schulter bei $\sim 3325 cm^{-1}$, hervorgerufen durch Assoziation); ν -CH-Banden sehr weich.

Wenn man das Reaktionsprodukt, statt es sauer mit Äther zu extrahieren, alkalisch macht, erhält man ein öliges Substanzgemisch, das im IR die für die NH_2 -Gruppe charakteristischen Banden aufweist. Vermutlich entstanden auch Reduktionsprodukte ohne Ringschluß, die stärkere Basen sind und bei der oben angegebenen Isolierung ganz schwacher Basen nicht erfaßt wurden.

Äthyl-o-aminophenyl-sulfon (XIII)

In eine Lösung von 13,5 g KOH in 40 ml Äthanol wurden 15,0 g Äthylmercaptan eingetragen, langsam eine Lösung von 35,0 g o-Chlornitrobenzol in 20 ml Äthanol zugesetzt und 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit H_2O wurde ausgeäthert, die Ätherlösung über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Das rohe Äthyl-o-nitrophenyl-sulfon, das in Form eines rotbraunen Öles in einer Ausbeute von 37,0 g vorlag, wurde ohne Reinigung in 100 ml Eisessig gelöst und nach Zusatz von 60 ml 30%igem H_2O_2 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das beim Verdünnen mit H_2O ausgefällte ölige Äthyl-o-nitrophenyl-sulfon wurde ausgeäthert. Der rohe Ätherrückstand wurde in 140 ml konz. HCl und 50 ml Eisessig mit 117 g $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$ 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen im Vak. wurde der Rückstand mit H_2O erhitzt, mit NaOH stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Ätherrückstand — 25,0 g Öl — wurde mit wenig Äther umkristallisiert. Schmp. 72 bis 75°.

IR-Spektrum der Substanz, eingepreßt in KBr: keine ν -OH-Bande; 3438 cm^{-1} und 3359 cm^{-1} ($\nu_{asymm.}$ und $\nu_{symm.}$ NH_2); ν -CH-Banden sehr weich.

p-Nitrobenzoylverbindung: 2,0 g XIII in 20 g Pyridin mit 3,0 g p-Nitrobenzoylchlorid 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Schmp. 131 bis 132° aus Äthanol.

$C_{15}H_{14}O_5N_2S$. Ber. C 53,85, H 4,22, S 9,58.
Gef. C 53,61, H 4,13, S 9,49.

IR-Spektrum (aufgenommen als Feststoff) der Substanz eingepreßt in KBr: keine ν -OH-Banden; 3321 cm^{-1} (ν -NH-Amidbande mit einer durch Assoziation hervorgerufenen Schulter bei $\sim 3275 cm^{-1}$); ν -CH-Banden sehr weich.

Sämtliche Analysen wurden von Herrn *I. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Universitätsinstitutes ausgeführt.

Der Chemischen Fabrik Promonta G. m. b. H., Hamburg, danken wir für Förderung dieser Arbeit.