

Über die Synthese von Dihydro-1,2,3,5-thiatriazol-1,1-dioxiden, 1. Mitt.

Max Knollmüller* und Paul Kosma¹

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Wien, A-1060 Wien,
Österreich

(Eingegangen 23. November 1984. Angenommen 20. Dezember 1984)

Synthesis of Dihydro-1,2,3,5-thiatriazole-1,1-dioxides, I

2,5-Dihydro-1,2,3,5-thiatriazole-1,1-dioxides **2a–2c** were obtained on treating N¹-acyl-sulfamoylhydrazides with PCl₅, yielding the corresponding N²-sulfamoyl-carbohydrazonylchlorides which cyclized after addition of KOH or *n*-butyllithium.

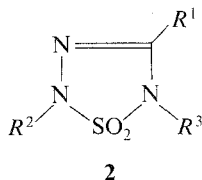
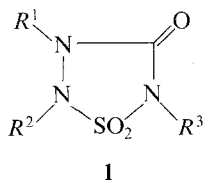
Methylation of **2c** yields **2b** and the 2,3-isomer **10** in a 1 : 1 ratio.

Reaction of the nitrilimine **11** with the N-sulfonylamine **12** affords the tetrazine **13** and the isomeric dihydrothiatriazole-1,1-dioxides **14** and **15** via 1,3-dipolar cycloaddition reaction, while the dihydro-1,2,3,5-thiatriazole-1,1-dioxid **16** reacts with ethyl chloroformate to yield the isomers **14** and **17**.

[*Keywords: N-Phenyl-benzenecarbohydrazonylchloride; Cycloaddition reaction with N-[(Ethoxycarbonyl)amino]sulfonyl-N,N-diethylethanaminium, hydroxide, inner salt*]

Einleitung

Von monocyclischen Verbindungen, in denen Hydrazinsulfonamid Teil des Ringes ist, sind bisher lediglich 1,2,3,5-Thiatriazolidin-4-on-1,1-dioxide **1** bekannt².



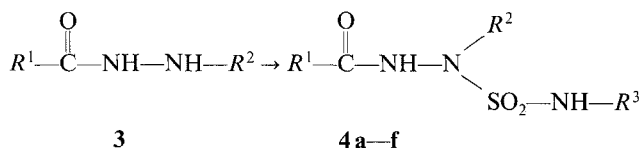
* Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. K. Kratzl mit den besten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Hydrazinsulfonamide³ war es Ziel der vorliegenden Arbeit, Synthesen für die noch nicht beschriebenen 2,5-Dihydro-1,2,3,5-thiatrazol-1,1-dioxide **2** zu entwickeln.

Ergebnisse und Diskussion

Als Ausgangsmaterial wurden N²-Acyl-sulfamoylhydrazide **4** gewählt, da einerseits der elektronenabziehende Effekt der Acylgruppe eine hinreichende thermische Beständigkeit erwarten ließ³, und andererseits Vertreter von **4** nach literaturbekannten Verfahren^{4,5} durch Umsetzen von Carbonsäurehydraziden **3** mit Methylsulfamoylchlorid/Triethylamin oder durch Erhitzen von **3** mit überschüssigem Sulfamid in absol. Dioxan in guten Ausbeuten zugänglich sind (Schema 1).

Schema 1



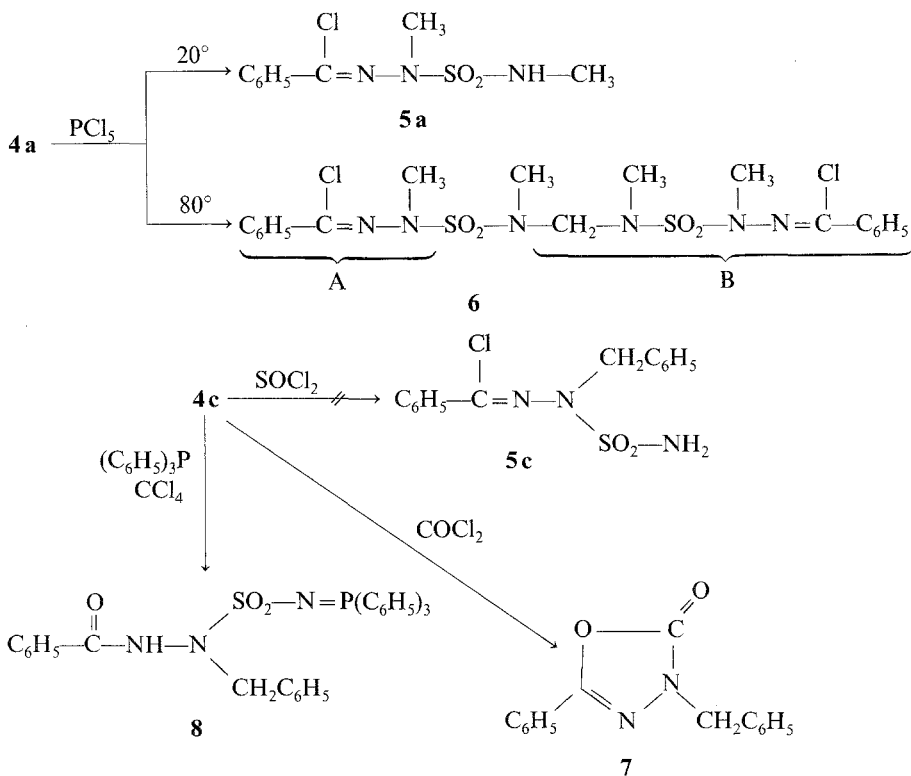
4	R^1	R^2	R^3
a	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
b	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃
c	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	H
d	C ₆ H ₅	H	CH ₃
e	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃
f	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	H

Die Umsetzung von **4** mit PCl₅ zu den entsprechenden Carbohydrazonylchloriden **5** wurde am Beispiel von **4a** untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Isolierung von **5a** nur unter milden Reaktionsbedingungen gelingt: durch Umsetzen mit PCl₅ in Methylenchlorid bei Raumtemperatur wurde **5a** in einer Rohausbeute von 59% d. Th. erhalten; Erhitzen in absol. Benzol lieferte lediglich das unerwartete Produkt **6** in geringer Ausbeute (Schema 2).

Die Struktur von **6** wurde aus folgenden Befunden abgeleitet: Aus den Werten der Elementaranalyse errechnet sich eine Summenformel (C₁₉H₂₄Cl₂N₆O₄S₂)_x. Aus dem Massenspektrum ergibt sich das für **6** erwartete Molgewicht. Die intensivsten Massenpeaks der Molekülonen treten bei M⁺ = 534 bzw. 536 in dem

für die Anwesenheit von 2 Cl-Atomen charakteristischen Verhältnis auf. Der Basispeak liegt bei 167/169 und ist dem Bruchstück A in Formel **6** zuzuschreiben. Es tritt also bevorzugt Spaltung der S—N-Bindung ein, ein Verhalten, das auch bei Tosylhydrazonen beobachtet wurde⁶. Der zweitstärkste Peak tritt bei 274/276 auf und ist dem Bruchstück B in Formel **6** zuzuordnen. Das ¹H-NMR-Spektrum ist ebenfalls mit der Struktur **6** im Einklang und zeigt neben den Aromatensignalen bei 7.8—8.0 ppm (2 H) sowie 7.15—7.50 (3 H) ein Singulett bei 4.80 (1 H) und Singulett bei 3.15 (3 H) und 3.00 ppm (3 H).

Schema 2



Für die Derivate **4c**, **4d** und **4f** erschien die Umsetzung mit PCl_5 auf Grund der Untersuchungen von *Schmidpeter* und *Luber*⁷ mit Carbonsäurehydraziden bzw. von *Kirsanov*⁸ mit Sulfamiden nicht erfolgversprechend. Es wurden daher die in Schema 2 gezeigten alternativen Methoden untersucht.

Die Reaktion von **4c** mit SOCl_2 nach *Wawzonek*⁹ führte zu keinem Umsatz; die Umsetzung mit Phosgen lieferte das literaturbekannte¹⁰

Oxadiazolinon **7** und das Verfahren nach *Wolkoff*¹¹ führte zum Phosphinimin **8**.

Unter basischen Bedingungen cyclisierte **5a** zu **2a** (Schema 3).

Die Ringschlußreaktion des Lithiumsalzes von **5a** in *THF* verläuft auch nach mehrstündigem Erhitzen nur mit mäßiger Ausbeute (33% d. Th.); in Diethylether/KOH setzt sich **5a** schon bei Raumtemperatur zu **2a** um. Die zweite Variante ermöglicht die Synthese von **2** ohne Isolierung von **5** in einer Art Eintopfreaktion durch Umsetzen von **4** mit PCl_5 in CH_2Cl_2 und vorsichtigem Zusatz von KOH. **4d** reagierte erwartungsgemäß zum 1,3,4,2-Oxadiazaphospholinderivat **9**; die übrigen Derivate setzten sich mit PCl_5 zu den Carbohydrazonoylchloriden um. Die Cyclisierung zu **2** gelang jedoch nur für **5b** und **5c**, die Acetylderivate **5e** und **5f** ließen sich nicht in die entsprechenden Thiatriazoline überführen.

Die Alkylierung des Natriumsalzes von **2c** mit Methyljodid in *DMF* ergab 2 Produkte im Verhältnis 1 : 1 : **2b** und das isomere 2,3-Dihydrothiatriazol (**10**) (Schema 3). **2b** erwies sich identisch (IR-Spektrum, depressionsloser Mischschmelzpunkt) mit dem aus **4b** synthetisierten Produkt.

Nach dem Prinzip der 1,3-dipolaren Cycloaddition¹² sollten Vertreter von **2** ebenfalls zugänglich sein. Die Umsetzung des Nitrilimins **11** mit dem N-Sulfonylamin **12** lieferte die im Schema 4 angegebenen drei Produkte: das literaturbekannte¹³ Tetraphenyltetrazin **13** sowie die beiden isomeren Thiatriazoline **14** und **15**, deren Strukturzuordnung außer durch Auswertung der ¹³C-NMR- und IR-Spektren auch durch unabhängige Synthese von **14** erfolgte; die zwei Tautomeren von **16**¹⁴ können bei der Reaktion mit Chlorameisensäureethylester nur die Verbindungen **14** und **17** liefern, nicht aber **15**. Tatsächlich wurden bei dieser Umsetzung zwei Isomere im Verhältnis von etwa 2 : 1 erhalten, von denen sich das in geringeren Mengen entstandene als identisch mit **14** erwies.

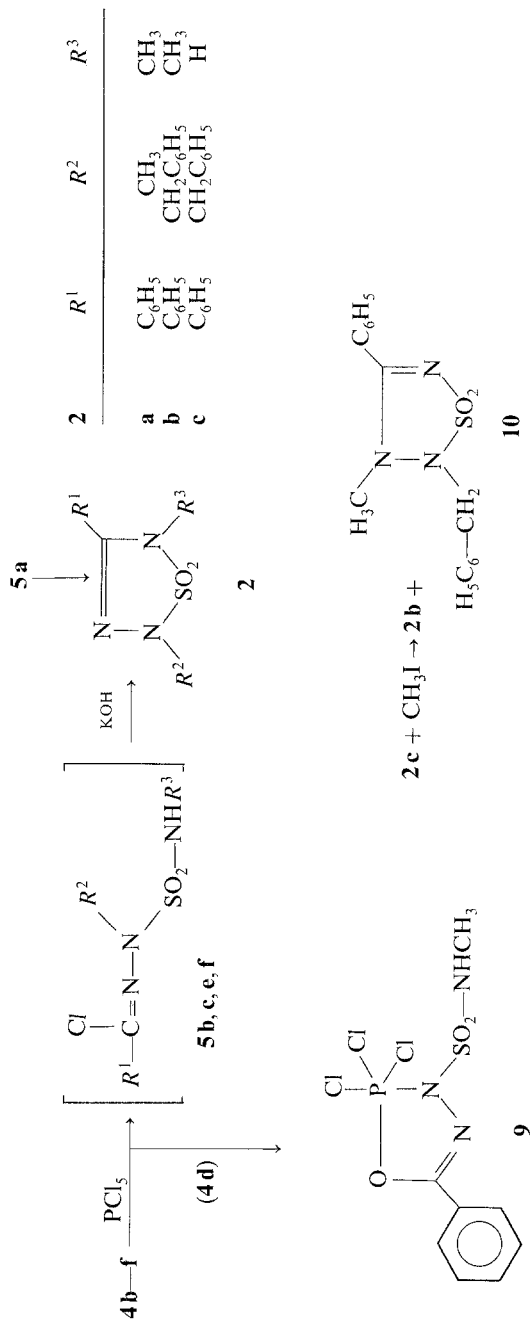
Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte wurden nach *Kofler* bestimmt und sind unkorrigiert. Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien ausgeführt. ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spektrometer R 12A (60 MHz) gegen *TMS* als inneren Standard gemessen (δ/ppm). ¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem Jeol JNM FX 90 Q Spektrometer aufgenommen. Das Massenspektrum wurde mit einem Massenspektrometer SM 1-B (Varian MAT, Bremen) am Institut für Allgemeine Chemie, TU Wien, aufgenommen.

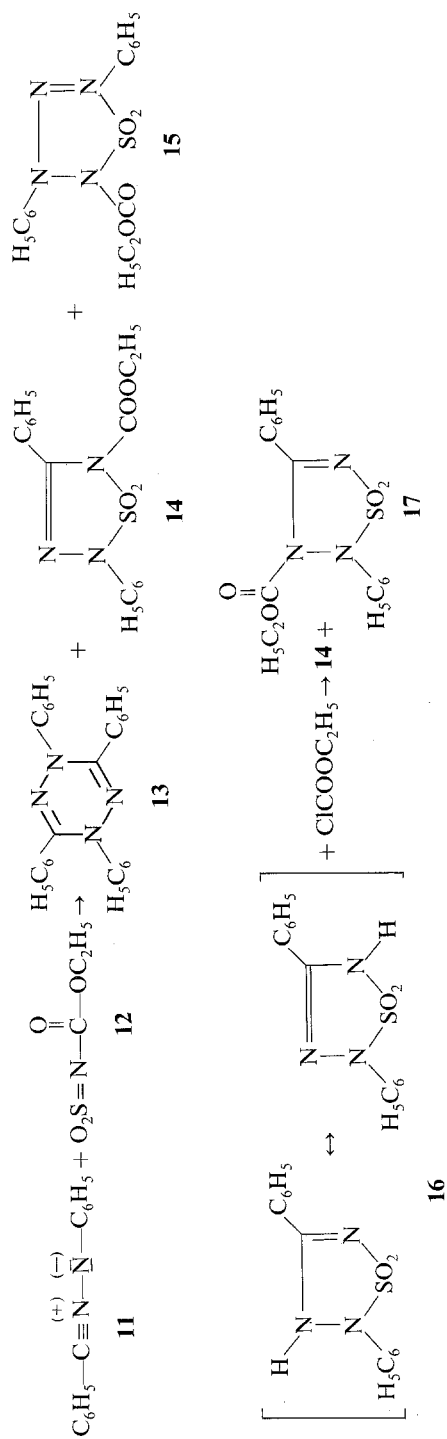
Benzoessäure-[2-methyl-2-(methylaminosulfonyl)]hydrazid (**4a**)

Zu einer Lösung von 3.82 g N²-Methyl-benzhydrazid und 2.57 g Triethylamin in 125 ml absol. Dioxan wurden während 10 min unter Eiswasserkühlung 3.5 g Methylsulfamoylchlorid in 50 ml absol. Dioxan zugetropft. Nach 30 min Rühren

Scheme 3



Scheme 4



wurde vom quantitativ ausgefallenen Hydrochlorid abgesaugt. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft. Der kristalline Rückstand lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ethanol/Petrolether 4.3 g (70% d. Th.) farblose Kristalle **4a**, Schmp. 140—142.5° (Zers.).



Benzoessäure-[2-(methylaminosulfonyl)-2-(phenylmethyl)]hydrazid (4b)

Analog zu **4a** aus 15.3 g N²-Benzyl-benzhydrazid, 6.9 g Triethylamin und 8.9 g Methylsulfamoylchlorid. Aus Ethanol 10.9 g (51% d. Th.) farblose Kristalle **4d**, Schmp. 112—113.5° (Zers.).



Benzoessäure-[2-(aminosulfonyl)-2-(phenylmethyl)]hydrazid (4c)

40 g N²-Benzyl-benzhydrazid und 70 g Sulfamid in 250 ml absol. Dioxan wurden 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 34 g Sulfamid wurde noch 4 h erwärmt, dann wurde im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde aus 700 ml Ethanol umkristallisiert, die Kristalle wurden abgesaugt und dreimal mit Wasser gewaschen. 36.2 g (67% d. Th.) farblose Kristalle **4c**, Schmp. 194—197° (Zers.).



Benzoessäure-[2-(methylaminosulfonyl)]hydrazid (4d)

Analog zu **4a** aus 13.6 g Benzhydrazid, 10.1 g Triethylamin und 13 g Methylsulfamoylchlorid. 15.81 g (69% d. Th.) farblose Kristalle **4d**, Schmp. 155—157° (Zers.).



Essigsäure-[2-(methylaminosulfonyl)-2-(phenylmethyl)]hydrazid (4e)

Analog zu **4a** aus 8.2 g N²-Benzyl-acethydrazid, 5.06 g Triethylamin und 6.5 g Methylsulfamoylchlorid. Aus Chloroform/Petrolether 8.35 g (65% d. Th.) farblose Kristalle **4e**, Schmp. 104—108° (Zers.).



Essigsäure-[2-(aminosulfonyl)-2-(phenylmethyl)]hydrazid (4f)

Analog zu **4c** aus 8.2 g N²-Benzyl-acethydrazid und 19.2 g Sulfamid. Aus Wasser 7.2 g (58% d. Th.) farblose Kristalle **4f**, Schmp. 164—170° (Zers.).



2-(α -Chlorphenylmethylen)-N,1-dimethyl-hydrazinsulfonamid (5a)

Eine Suspension von 22.8 g **4a** in 200 ml absol. Methylenchlorid wurde portionsweise während 15 min mit 34.5 g PCl₅ versetzt. Nach 30 min Rühren bei

Raumtemperatur wurde unter Eiskühlung eine gesättigte NaHCO_3 -Lösung zugesetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum bei Raumtemperatur eingedampft. Das erhaltene Öl kristallisierte nach Tiefkühlen (14.5 g gelb gefärbte Kristalle). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ether 10.1 g (41% d. Th.) farblose Kristalle **5a**, Schmp. 76—77°.

IR (cm^{-1}): 3 330 (NH), 1 345, 1 155 (SO_2).

NMR (CDCl_3): 2.82 (d, $J = 6$ Hz, 3 H), 3.15 (s, 3 H), 4.85 (q, $J = 6$ Hz, 1 H, mit D_2O austauschbar), 7.25—7.50 (m, 3 H), 7.80—8.05 (m, 2 H).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}$ (261.73). Ber. C 41.30 H 4.62 N 16.05.
Gef. C 41.01 H 4.55 N 16.10.

Methylen-bis[2-(α -chlorphenylmethylene)-*N*,1-dimethyl]hydrazinsulfonamid (**6**)

Eine Suspension von 4.2 g **4a** und 4 g PCl_5 in 50 ml absol. Benzol wurde 90 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen im Vakuum blieb ein gelbes Öl, das nach Zusatz von Ethanol kristallisierte. 0.12 g farblose Kristalle **6**, Schmp. 131—134°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2$ (535.46). Ber. C 42.62 H 4.52 N 15.69.
Gef. C 42.66 H 4.53 N 15.72.

Umsetzung von **4c** mit Phosgen

In eine Lösung von 1.5 g **4c** in 100 ml absol. Dioxan wurden während 3 h bei 60—70° 2 g Phosgen eingeleitet. Nach weiteren 2 h Rühren bei 80° wurde im Vakuum eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde abgesaugt und mit Ether/Petrolether gewaschen. 0.74 g (59% d. Th.) farblose Kristalle **7** (*5-Phenyl-3(phenylmethyl)-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazol-2-on*), Schmp. 115—119° (Zers.; Lit.⁹: 114—115°).

IR (cm^{-1}): 1 765 (CO).

NMR (CDCl_3): 4.90 (s, 2 H), 7.20—7.50 (m, 8 H), 7.60—7.85 (m, 2 H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (252.27). Ber. C 71.42 H 4.79 N 11.10.
Gef. C 71.23 H 4.90 N 11.15.

Umsetzung von **4c** mit Triphenylphosphin/Tetrachlormethan

Eine Suspension von 1.5 g **4c**, 1.57 g Triphenylphosphin und 0.77 g absol. CCl_4 in 40 ml absol. Acetonitril wurde 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde mit 2 *n* NaOH alkalisch gestellt und 15 h weiter gerührt. Die gebildeten Kristalle wurden abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. 0.83 g (31% d. Th.) farblose Kristalle **8** (*Benzoessäure-[2-(phenylmethyl)-2-(triphenylphosphoranylidena)aminosulfonyl]hydrazid*), Schmp. 184—189° (Zers.).

IR (cm^{-1}): 3 250 (NH), 1 675 (CO), 1 300, 1 135 (SO_2).

NMR ($\text{DMSO}-d_6$): 4.43 (s, 2 H), 7.0—8.0 (m, 25 H), 9.6 (s, 1 H, D-Aust.).

2,5-Dimethyl-4-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3,5-thiatriazol-1,1-dioxid (**2a**)

Variante I

Eine Lösung von 2.62 g **5a** in 50 ml absol. THF wurde bei —65° mit 5 ml 2.04 *n* Butyllithiumlösung metalliert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand in Ether/Wasser aufgenommen. Der Etherextrakt lieferte 2 g gelbes Öl. Nach

Umkristallisieren aus Ethanol 0.74 g (33% d. Th.) farblose Kristalle **2a**, Schmp. 118—120° (Zers.).

IR (cm^{-1}): 1325, 1165 (SO_2).

NMR (CDCl_3): 3.15 (s, 3 H), 3.22 (s, 3 H), 7.45 (3 s, 5 H).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (225.27). Ber. C 47.99 H 4.92 N 18.65.

Gef. C 48.14 H 4.90 N 18.73.

Variante II

Eine Lösung von 0.5 g **5a** in 50 ml Ether wurde mit 20 ml 2 *n* KOH versetzt und 60 min gerührt. Nach Ansäuern mit 2 *n* HCl, Neutralisieren mit wäßriger Natriumbicarbonatlösung, Trocknen und Eindampfen des Etherextraktes blieben 0.35 g kristalliner Rückstand. Aus Ethanol/Petrolether 0.22 g (51% d. Th.) farblose Kristalle **2a**, Schmp. 116—119° (Zers.).

5-Methyl-4-phenyl-2-(phenylmethyl)-2,5-dihydro-1,2,3,5-thiatriazol-1,1-dioxid (**2b**)

Eine Suspension von 4.27 g **4b** in 50 ml absol. Methylenchlorid wurde portionsweise mit 2.8 g PCl_5 versetzt. Nach 15 min Rühren wurde unter Eis/ NaCl -Kühlung eine Lösung von 6 g KOH in 20 ml Wasser während 30 min zugetropft. Nach 2 h Rühren wurde die organische Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus Methanol 1.1 g (27% d. Th.) farblose Kristalle **2b**, Schmp. 74—75° (Zers.).

IR (cm^{-1}): 1325, 1160 (SO_2).

NMR (CDCl_3): 3.10 (s, 3 H), 4.64 (s, 2 H), 7.38 (s, 10 H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (301.36). Ber. C 59.78 H 5.02 N 13.94.

Gef. C 60.01 H 5.07 N 14.09.

4-Phenyl-2-(phenylmethyl)-2,5-dihydro-1,2,3,5-thiatriazol-1,1-dioxid (**2c**)

Analog zu **2b** aus 3.05 g **4c**, 5.4 g PCl_5 und 20 g KOH. Nach 60 min Rühren wurden die Phasen getrennt. Der Alkaliextrakt wurde mit HCl angesäuert und mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Der Etherextrakt lieferte nach Eindampfen 0.41 g (14% d. Th.) farblose Kristalle **2c**, Schmp. 120—125° (Zers.).

IR (cm^{-1}): 3230 (NH), 1325, 1170 (SO_2).

NMR ($\text{DMSO}-d_6$): 4.45 (s, 2 H), 7.15—7.90 (m, 10 H); 9.10—10.40 (sehr breites Singulett, 1 H, D-Aust.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (287.34). Ber. C 58.52 H 4.56 N 14.62.

Gef. C 58.55 H 4.67 N 14.61.

Umsetzung von **4d** mit PCl_5

Eine Suspension von 2.29 g **4d** in 50 ml absol. Benzol wurde mit 2.08 g PCl_5 versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Eindampfen der Lösung im Vakuum blieb ein öliger Rückstand, der nach Anreiben kristallisierte. Nach Absaugen und Waschen mit absol. Ether blieben 1.6 g farblose, an der Luft zersetzliche Kristalle **9** (2,2,2-Trichlor-3-(methylaminosulfonyl)-5-phenyl-2,2,2,3-tetrahydro-1,3,4,2-oxadiazaphosphol), Schmp. 70—85° (Zers.).

IR (cm^{-1}): 3320 (NH), 1365, 1180 (SO_2).

NMR (CDCl_3): 2.95 und 3.30 (s, 3 H), 7.20—8.00 (m, 6 H, davon 1 H mit D_2O austauschbar).

Hydrolyse von **9**: 1 g **9** wurde mit 5 ml Wasser versetzt, worauf heftige HCl-Entwicklung eintrat. Nach Extrahieren mit Ether, Eindampfen des Etherextraktes und Umkristallisieren aus Ethanol blieben 70 mg farblose Kristalle, Schmp. 153—155° (Zers.). Das IR-Spektrum ist mit dem von **4d** identisch.

Methylierung von **2c**

0.29 g **2c** wurden mit 0.6 ml 1.7 n LiOCH₃-Lsg. versetzt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Das Salz wurde in 10 ml absol. DMF aufgenommen, mit 0.9 g Methyljodid versetzt und 3 h gerührt. Nach Einrühren in 200 ml Wasser wurde dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Der Etherextrakt wurde zu 0.33 g Öl eingedampft, das über 30 g Kieselgel (Merck 60, 0.063—0.2 mm) mit Benzol/Ether-Gemisch 9:1 eluiert wurde. Die Fraktion mit dem höchsten *Rf*-Wert gab nach Eindampfen 30 mg farblose Kristalle, Schmp. 72—74° (Zers.), das IR-Spektrum ist mit dem von **2b** identisch. Aus der Fraktion mit dem zweithöchsten *Rf*-Wert wurden nach Eindampfen 30 mg 3-Methyl-4-phenyl-2-(phenylmethyl)-2,3-dihydro-1,2,3,5-thiaziazol-1,1-dioxid (**10**) in farblosen Kristallen vom Schmp. 119—120° (Zers.), (Ethanol/Petrolether), erhalten.

IR (cm⁻¹): 1310, 1165 (SO₂).

NMR (CDCl₃): 2.95 (s, 3 H), 4.40 (s, 2 H), 7.20—7.60 (m, 10 H).

C₁₅H₁₅N₃O₂S (301.36). Ber. C 59.78 H 5.02 N 13.94.

Gef. C 59.72 H 5.10 N 13.91.

2,4-Diphenyl-5-ethoxycarbonyl-2,5-dihydro-1,2,3,5-thiaziazol-1,1-dioxid (**14**) und 3,5-Diphenyl-2-ethoxycarbonyl-2,3-dihydro-1,2,3,5-thiaziazol-1,1-dioxid (**15**)

Eine Lösung von 3.80 g (Carboxysulfamoyl)-triethylammoniumhydroxid-ethylester und 2.30 g N-Phenyl-benzcarbohydrazonoylchlorid in 90 ml absol. THF wurde 60 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Absaugen von 1.20 g (88% d. Th.) Hydrochlorid wurde das Filtrat eingedampft und über 120 g Kieselgel (Merck 60/0.040—0.063 mm) unter Druck mit Benzol eluiert. Die Fraktion mit *Rf* ~ 0.72 lieferte nach Eindampfen 0.50 g (24% d. Th.) 1,3,4,6-Tetraphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (**13**). Aus Ethanol gelbe Nadeln, Schmp. 205—206.5° (Lit.¹²: 203—204°). Die Fraktion mit *Rf* ~ 0.57 ergab nach Eindampfen 0.50 g (14.5% d. Th.) **14**. Aus Petrolether farblose Nadeln, Schmp. 119—123° (Zers.).

IR (cm⁻¹): 1770 (CO), 1355, 1175 (SO₂).

¹H-NMR (CDCl₃): 1.30 (t, *J* = 7 Hz, 3 H), 4.35 (q, *J* = 7 Hz, 2 H), 7.20—7.60 (m, 10 H).

¹³C-NMR (CDCl₃): 147.3 s, 143.3 s, 135.6 s, 131.0, 129.5, 128.3, 127.7, 127.5, 127.1, 120.6, 65.5, 13.7; die ersten drei Signale stammen von quartären C-Atomen, das vierte quartäre C-Atom im Bereich 127.1—128.3 ppm ließ sich in off-resonance nicht eindeutig zuordnen.

C₁₆H₁₅N₃O₄S (345.37). Ber. C 55.64 H 4.38 N 12.17.

Gef. C 55.73 H 4.39 N 12.18.

Die Fraktion mit *Rf* ~ 0.41 lieferte nach Eindampfen 0.43 g (12.5% d. Th.) farblose Kristalle **15**. Aus Ethanol/Wasser farblose Nadeln, Schmp. 130—133° (Zers.).

IR (cm⁻¹): 1700 (CO), 1360, 1195 (SO₂).

¹H-NMR (CDCl₃): 1.35 (t, *J* = 8 Hz, 3 H), 4.45 (q, *J* = 8 Hz, 2 H), 7.20—7.70 (m, 8 H), 7.80—8.10 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 167.2 s, 159.9 s, 136.9 s, 134.2, 132.2 s, 129.4, 129.3, 128.8, 128.6, 124.4, 70.7, 14.0.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (345.37). Ber. C 55.64 H 4.38 N 12.17.
Gef. C 55.57 H 4.44 N 12.04.

14 und 2,4-Diphenyl-3-ethoxycarbonyl-2,3-dihydro-1,2,3,5-thiatriazol-1,1-dioxid (17)

Die Mischung von 200 mg **16**¹⁴, 5 ml absol. *THF* und 0.5 ml 1.6 *N-BuLi*-Lösung in *n*-Hexan wurde mit 0.5 ml Chlorameisensäureethylester versetzt und 18 h stehengelassen. Nach Eindampfen bei verm. Druck erfolgte die Reinigung durch präparative DC (Benzol): aus der mittleren Zone ($R_f = 0.47$) wurden 31 mg (12.3% d. Th.) fast farbloses, rasch kristallisierendes Öl erhalten. Aus Ethanol farblose Kristalle, Schmp. 119–122° (Zers.), die mit dem oben beschriebenen **14** identisch waren (depressionsloser Mischschmp. und identische IR-Spektren).

Durch Eluieren der Zone bei $R_f = 0.32$ mit Ether wurden 68 mg (27% d. Th.) **17** isoliert. Aus Ethanol farblose Kristalle, Schmp. 129–130°.

IR (cm^{-1}): 1762 (CO), 1370, 1187 (SO_2).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.10 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 4.15 (q, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 7.25–8.1 (m, 10 H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (345.37). Ber. C 55.64 H 4.38 N 12.17.
Gef. C 55.52 H 4.52 N 12.10.

Literatur

- ¹ Der überwiegende Teil dieser Arbeit ist der Dissertation von *Kosma P.*, Technische Universität Wien, 1980, entnommen.
- ² a) *Bartholomew D., Kay I. T.*, J. Chem. Res. (S) **1977**, 237. b) *Baumann A., Kiehs K., Hamprecht G., Lange A., Adolphi H.*, Ger. Offen. 3,003.977, 13. Aug. 1981; Chem. Abstr. **95**, 203 965 c (1981).
- ³ *Knollmüller M., Fauß R.*, Monatsh. Chem., im Druck.
- ⁴ *Audrieth L. F., Brauchitsch M.* v., J. Org. Chem. **21**, 426 (1956).
- ⁵ *Scott F. L., Barry J. A.*, Tetrahedron Lett. **1968**, 513.
- ⁶ *Bhati A., Johnstone R. A. W., Millard B. J.*, J. Chem. Soc., Org. **1966**, 358.
- ⁷ *Schmidpeter A., Luber J.*, Chem. Ber. **108**, 820 (1975).
- ⁸ *Kirsanov A. V.*, J. Obshch. Khim. **22**, 1346 (1952).
- ⁹ *Wawzonek S., Kellen J. N.*, J. Org. Chem. **38**, 3627 (1973).
- ¹⁰ *Gray C. J., Ireson J. C., Parker R. C.*, Tetrahedron **1977**, 33 (7), 739.
- ¹¹ *Wolkoff P.*, Can. J. Chem. **53**, 1333 (1975).
- ¹² *Huisgen R., Grashey R., Seidel M., Knupfer H., Schmidt R.*, J. Liebigs Ann. Chem. **658**, 169 (1962).
- ¹³ *Huisgen R., Sauer J., Seidel M.*, Chem. Ber. **94**, 2503 (1961).
- ¹⁴ *Knollmüller M., Kosma P.*, Monatsh. Chem., im Druck.