

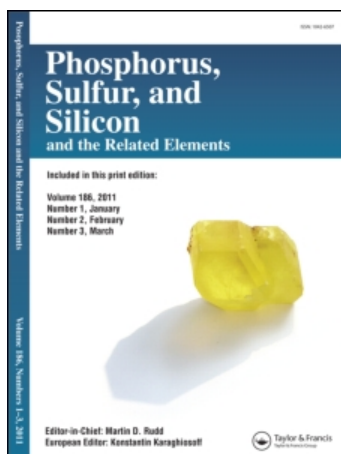
This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

REAKTIONEN VON THIOXOVRBINDUNGEN MIT N-CHLORAMIDEN VI.¹ THIOCHINOLONE, DIHYDROTHIAZOLTHIONE UND DIHYDROISOTHIAZOLTHIONE MIT NATRIUM-N-CHLORBENZOLSULFONAMIDEN

Friedrich Boberg^a; Bernd Bruchmann^a; Angelika Herzberg^a; Albert Otten^a

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, Germany

To cite this Article Boberg, Friedrich , Bruchmann, Bernd , Herzberg, Angelika and Otten, Albert(1996) 'REAKTIONEN VON THIOXOVRBINDUNGEN MIT N-CHLORAMIDEN VI.¹ THIOCHINOLONE, DIHYDROTHIAZOLTHIONE UND DIHYDROISOTHIAZOLTHIONE MIT NATRIUM-N-CHLORBENZOLSULFONAMIDEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 108: 1, 203 – 220

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608029652

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608029652>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

REAKTIONEN VON THIOXOVERBINDUNGEN MIT N-CHLORAMIDEN VI.¹ THIOCHINOLONE, DIHYDROTHIAZOLTHIONE UND DIHYDROISOTHIAZOLTHIONE MIT NATRIUM-N-CHLORBENZOLSULFONAMIDEN

FRIEDRICH BOBERG,[†] BERND BRUCHMANN, ANGELIKA HERZBERG and
ALBERT OTTEN

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal, Leibnizstr.
6, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany*

(Received July 2, 1995; in final form September 5, 1995)

Reactions of sodium N-chlorobenzenesulfonamides (**1a–1e**) with N-alkylthioxo-dihydroderivates of the following heterocycles (**A**) have been studied: quinoline, isoquinoline, thiazole, isothiazole, benzothiazole, 1,2-benzisothiazole, 2,1-benzisothiazole, 1,2-benzisothiazole 1,1-dioxide. Reaction products are N-arylsulfonyl-S-(dihydroheteroaryliden)sulfimides (**B**), N,N'-bis(arylsulfonyl)heteroareniumsulfonamidates (**C**) and N-(dihydroheteroaryliden)arensulfonamides (**D**). Oxidation of some sulfimides (**B**) gives N-(arylsulfonyl)heteroareniumsulfonamidates (**E**). The situation of bonding is discussed for **B–E**.

Reaktionen von Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden (**1a–1e**) mit N-Alkylthioxo-dihydroderivaten folgender Heterocyclen (**A**) sind untersucht worden: Chinolin, Isochinolin, Thiazol, Isothiazol, Benzothiazol, 1,2-Benzisothiazol, 2,1-Benzisothiazol, 1,2-Benzisothiazol-1,1-dioxid. Reaktionsprodukte sind N-Arylsulfonyl-S-(dihydroheteroaryliden)sulfimide (**B**), N,N'-Bis(arylsulfonyl)heteroareniumsulfonamidat (**C**) und N-(Dihydroheteroaryliden)arensulfonamide (**D**). Die Oxidation einiger Sulfimide (**B**) führt zu N-(Arylsulfonyl)heteroareniumsulfonamidaten (**E**). Für **B–E** werden die Bindungsverhältnisse diskutiert.

Key words: N-alkyl-thioxo-dihydronitrogenheterocycles, sodium-N-chlorobenzenesulfonamides, N-arylsulfonyl-S-(dihydroheteroaryliden)sulfimides, N,N'-bis(arylsulfonyl)-S-heteroareniumsulfonamidates, N-(dihydroheteroaryliden)arensulfonamides, N-(arylsulfonyl)heteroareniumsulfonamidates.

N-Alkylthiopyridone (Typ **A** in Abbildung 1; **2**, **7** in Abbildung 2) reagieren mit Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden (**1**) zu Verbindungen vom Typ **B–D**. Aus **B** werden durch Oxidation Verbindungen vom Typ **E** erhalten.² Die bekannten Pyridin-Verbindungen vom Typ **B–E** stehen in Tabelle II (3–6, 8–11).

Die Verbindungen gehören zu folgenden Klassen: **B**: N-Arylsulfonyl-S-(dihydroheteroaryliden)sulfimide, abgekürzt Sulfimide; **C**: N,N'-Bis(arylsulfonyl)-S-heteroareniumsulfonamidat, abgekürzt Sulfonamidat, die auch als N,N'-Bis(arylsulfonyl)-S-heteroareniumsulfonamidat bezeichnet werden können²; **D**: N-(Dihydroheteroaryliden)arensulfonamide, abgekürzt Sulfonamide; **E**: N-(Arylsulfonyl)heteroareniumsulfonamidat, abgekürzt Sulfonamidat.

Mit dem Ziel, zwitterionische Sulfonamidate (**C**) und Sulfonamidate (**E**) mit anderen kationischen heterocyclischen Gruppen zu synthetisieren, haben wir Reaktionen der in Tabelle I zusammengestellten Natrium-N-chlorbenzolsulfonamide **1** studiert, und zwar von **1a–1c** mit N-Alkylchinolinthionen **12**, **15** (Tabelle II) und von **1b–1e** mit N-Alkylthiazolinthionen **20**, **28** (Tabelle III) und N-Alkylisothiazolinthi-

[†]Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

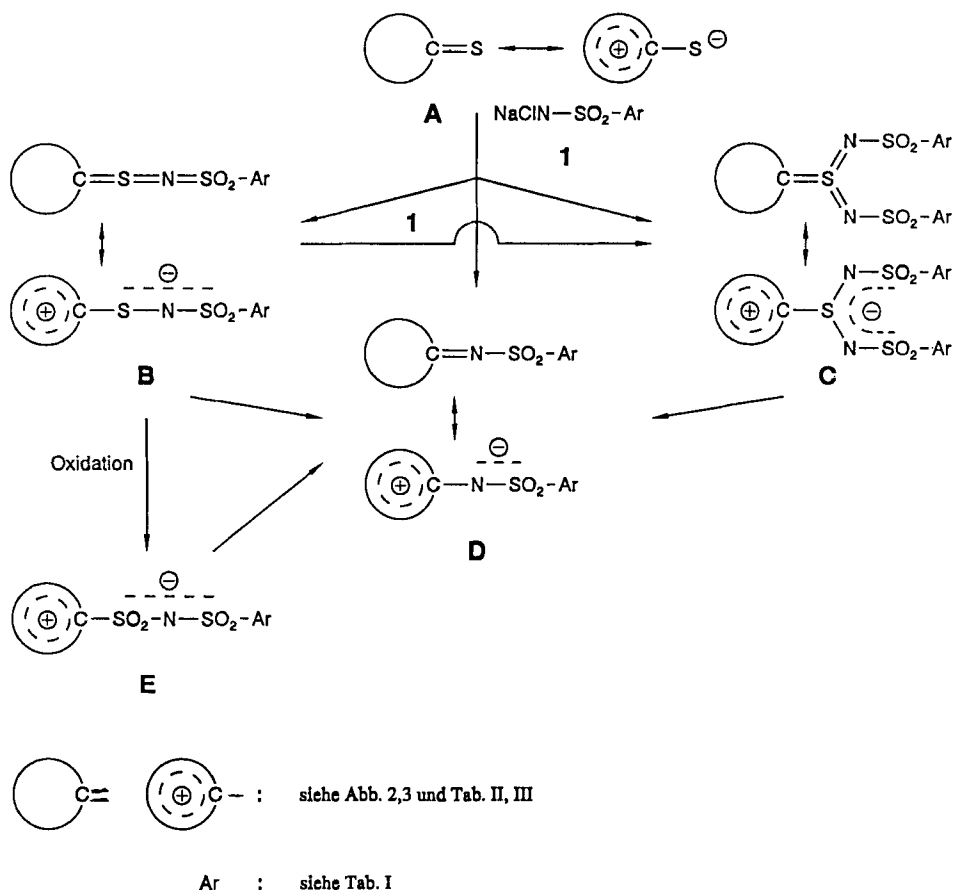


ABBILDUNG 1 Allgemeines Schema für Reaktionsprodukte (B–D) aus Thioxoheterocyclen (A) mit Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden (1) und für Oxidationsprodukte (E) aus Sulfimiden (B).

onen **24, 31, 36, 39, 42** (Tabelle III). Die Fünfringthione sind mit den Pyridinthionen elektronisch vergleichbar: Alle Systeme haben mindestens ein integriertes Heteroatom (N oder N und S) als Elektronendonator im Ring und das exocyclische Schwefelatom als Elektronenakzeptor. Die Auswahl der heterocyclischen Thione erfolgte nach folgenden Gesichtspunkten: Stellung der Heteroatome im Ring (**12/15, 20/24, 28/31, 28/36, 31/36**), Heterocyclus/benzanellierter Heterocyclus (**2/12, 7/15, 20/28, 24/36**), Substituent am Ringstickstoff (**36/39**), Schwefelheterocyclus/Sulfon des Schwefelheterocyclus (**36/42**).

Abhängigkeiten der Reaktionen vom Lösungsmittel (Ethanol, Chloroform, Toluol, Xylol), vom molaren Verhältnis 1:Thion (1:1 bis >4:1) und von der Reaktionstemperatur (–25°C bis Sdp. des Lösungsmittels) sind studiert worden. Die erhaltenen Sulfimide (B), Sulfinamidate (C) und Sulfonamide (D) sind in den Tabellen II und III zusammengefaßt. Als weitere Reaktionsprodukte fallen an die zu den Natrium-N-chloramiden (1) gehörigen Amide, die den Thionen (A) entsprechenden Oxoverbindungen, Schwefel und Natriumchlorid.

Wir kommen zu folgenden Ergebnissen:

—Reaktionsmedium: Ein Universallösungsmittelgemisch ist Ethanol/Chloroform.

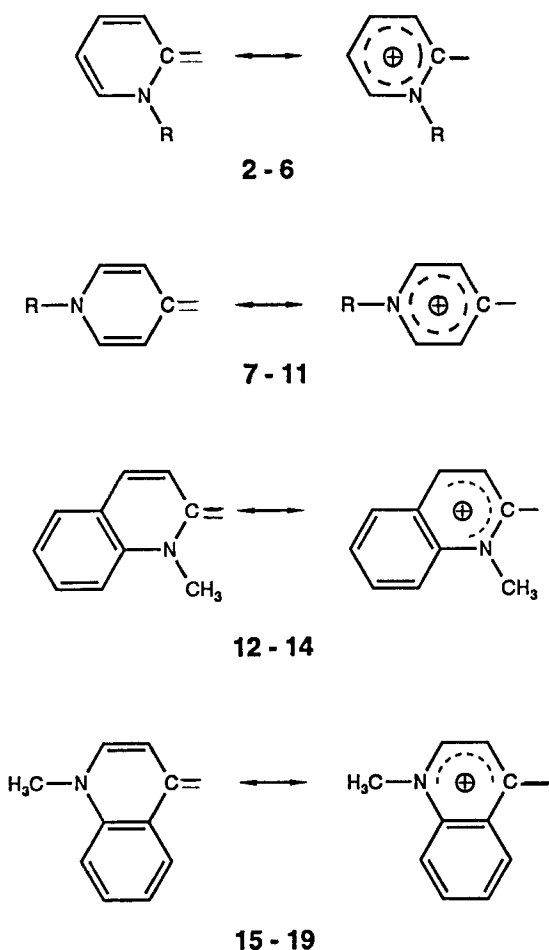


ABBILDUNG 2 Mesomere Grenzformeln für Pyridin-Verbindungen A–D und kationische Reste für Pyridinium-Verbindungen E in Tabelle II.

- Dargestellte Verbindungen der Klassen **B–D**: Aus Thionen (**A**) sind erhalten worden: ausschließlich Sulfonamide (**D**) aus dem Thion mit einer Sulfonylgruppe im Ring (**42**), Sulfinamide (**B**) und Sulfonamide (**D**) aus allen anderen Thionen, Sulfinamidinate (**C**) aus einem Thiochinolon (**15**), den beiden monocyclischen Fünfringthionen (**20**, **24**) und einem Dihydrobenzisothiazolthion (**31**). Die Trennung von Sulfinamiden (**B**) und Sulfinamidinaten (**C**) ist schwierig; **B** und **C** lassen sich aber leicht IR-spektroskopisch nachweisen (siehe unten).
- Stabilität der Verbindungen der Klassen **B–D**: Es gilt die Reihenfolge Sulfinamide (**B**) < Sulfinamidinate (**C**) < Sulfonamide (**D**). Alle Verbindungen **D** schmelzen ohne Zersetzung und können bei Normalbedingungen ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Einige Vertreter von **B** und **C** zersetzen sich dagegen schon bei Raumtemperatur im festen Zustand, schneller in Lösung, besonders in polaren Lösungsmitteln. Die Stabilität hängt vom heterocyclischen Molekülteil und vom Substituenten am Phenylring ab. Elektronenziehende Substituenten (NO_2 , Cl) stabilisieren das Molekül, was mit einem Beitrag zur Delokalisierung der negativen

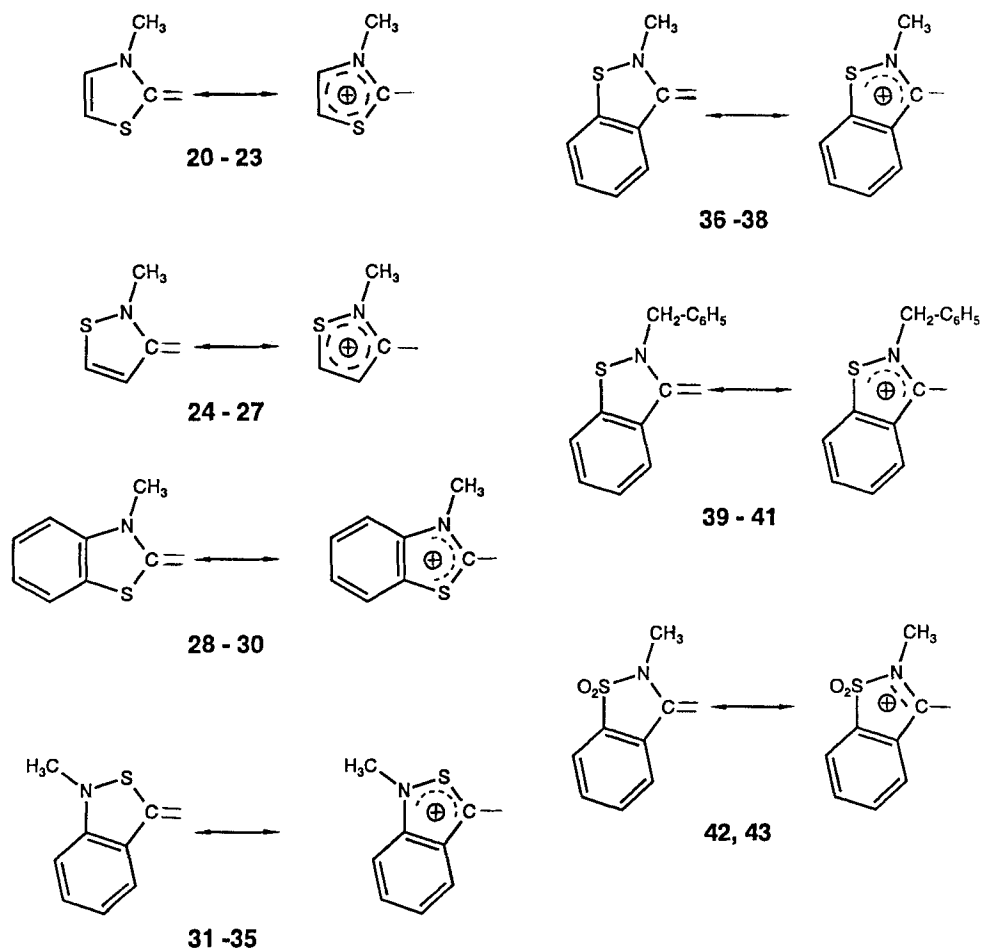


ABBILDUNG 3 Mesomere Grenzformeln für Thiazol- und Isothiazol-Verbindungen A–D und kationischer Rest für 2,1-Isothiazolium-Verbindungen E in Tabelle III.

TABELLE I

Arylreste für eingesetzte Natrium-N-chlorbenzol-sulfonamide (1) und daraus mit Thionen (A) erhaltene Verbindungen der Klassen B–E

a–e	Ar
a	C ₆ H ₅
b	C ₆ H ₄ CH ₃ (p)
c	C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)
d	C ₆ H ₄ NO ₂ (p)
e	C ₆ H ₄ Cl (p)

Ladung der mesomeren Systeme (siehe dazu unten) erklärt wird. Ein Argument für diese Erklärung ist die Tatsache, daß die Methoxyverbindungen, mit einem Donator-Substituenten im anionischen Teil des Moleküls, am instabilsten sind.

— In Übereinstimmung mit den diskutierten Befunden nehmen bei Umsetzungen von Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden (1) mit Thionen (A) die Ausbeuten an Sul-

TABELLE II

Bekannte Pyridin- und von uns aus Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden **1a–1c** mit Thionen **12, 15** dargestellte Chinolin-Verbindungen der Klassen **B–E** (Abbildung 1), heterocyclische Reste siehe Abbildung 2, Arylreste **a–c** siehe Tabelle I; ¹H-NMR- δ -Bereiche für die N-Methylprotonen der Verbindungen, Lösungsmittel für **B, C, E** [D₆]DMSO, für **D** CDCl₃

Heterocyclus	Thione	Sulfimide	Sulfinamidinate	Sulfonamide	Sulfonamidate
	A	B	C	D	E
Pyridin	2	3	4	5	6
		3.77–3.88 ²	4.47–4.58 ²	3.70–3.78 ²	4.60–4.67 ³
Pyridin	7	8	9	10	11
		4.20–4.05 ²	4.35–4.45 ²	3.54–3.75 ²	4.40 ³
Chinolin	12	13	—	14	—
		a–c		a–c	
		4.01*		3.88–3.98	
Isochinolin	15	16	17	18	19
		a, b†, c	b	a–c	a
		4.25*		3.98, 4.01‡	4.65

*nur **a**.

†Gemisch **16b, 17b**.

‡nur **a** und **b**.

TABELLE III

Aus Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden **1b–1e** und Thionen **A** dargestellte Thiazol- und Isothiazol-Verbindungen der Klassen **B–E** (Abbildung 1), heterocyclische Reste siehe Abbildung 3, Arylreste **b–e** siehe Tabelle I; ¹H-NMR- δ -Bereiche für die N-Methylprotonen der Verbindungen, Lösungsmittel für **B, C, E** [D₆]DMSO, für **D** CDCl₃

Heterocyclus	Thione	Sulfimide	Sulfinamidinate	Sulfonamide	Sulfonamidate
	A	B	C	D	E
Thiazol	20	21	22	23	—
		b, c*, d, e	b, c*, d, e	b–e	
		3.60–3.70†	4.18–4.22†	3.45–3.54	
Isothiazol	24	25	26	27	—
		b–e	b, d, e	b–e	
		3.63–3.71	4.25–4.27	3.53–3.56	
Benzothiazol	28	29	—	30	—
		b–e		b–e	
		3.75–3.85		3.26–3.68	
2,1-Benzisothiazol	31	32	33	34	35
		b–e	b–e	b–e	b–e
		3.96–4.03	4.40–4.50	3.59–3.67	4.42–4.46
1,2-Benzisothiazol	36	37	—	38	—
		b–e		b–e	
		3.97–4.01		3.52–3.65	
1,2-Benzisothiazol	39	40	—	41	—
		d, e		b–e	
1,2-Benzisothiazol	42	—	—	43	—
				b–e	
				3.28–3.31	

*Gemisch aus **21c** und **22c**.

†nur **b, d, e**.

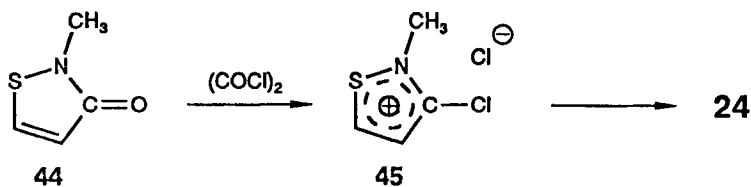
fonamiden (**D**) mit zunehmender Temperatur und Reaktionsdauer zu; außerdem führt ein grösserer Eduktüberschuß **1** zu mehr **D**.

Untersuchungen über die Oxidation der neuen Sulfimide (**B**) (vgl. Tabellen II und III) mit *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) haben mit einem S-(Dihydrochinolyli-
den)sulfimid (**16a**) und den S-(Dihydro-2,1-benzisothiazolyli-
den)sulfimiden (**32b–32e**) zu Sulfonamidaten (**19a**, **35b–35e**) geführt. Die zwitterionischen Sulfonamidate (**E**) sind stabiler als die entsprechenden zwitterionischen Sulfinamidate (**C**); reine Sulfonamidate **E** können im Kühlschrank mindestens ein Jahr lang ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

Konstitutionsbeweise für die neuen Verbindungen der Klassen **B–E** sind die IR- und ¹H-NMR-Spektren sowie Reaktionen einiger Sulfimide (**B**), Sulfinamidate (**C**) und Sulfonamidate (**E**). Es werden erhalten: Sulfonamide (**D**) durch Thermolyse von **B**, **C** oder **E**, Sulfinamidate (**C**) aus **B** und Natrium-N-chlor-benzolbenzolsulfonamiden (**1**), Sulfonamidate (**E**) durch Oxidation von Sulfimiden (**B**).

Die IR-Spektren von **B–E** zeigen im SO₂-Bereich¹⁸ bei 1300–1050 cm⁻¹ drei bis sechs charakteristische Banden. Mit IR-Banden im Bereich 1000–900 cm⁻¹ und um 1500 cm⁻¹ kann zwischen den Reaktionsprodukten aus Thionen (**A**) und Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden (**1**) unterschieden werden: Sulfimide (**B**) zeigen eine starke Bande bei 900 cm⁻¹. Anstelle dieser Bande treten bei Sulfinamidaten (**C**) drei charakteristische Banden im Bereich 1000–900 cm⁻¹ auf. Für Sulfonamide (**D**) wird um 1500 cm⁻¹ die charakteristische C=N-Bande gefunden; bei den Verbindungen mit einer Nitrogruppe am Phenylring kommt es häufig zu einer Überlagerung von Nitro- und C=N-Bande.—Die ¹H-NMR-Spektren von **B**, **C**, **E** mit einer N-Methylgruppe zeigen ein typisches Signal bei relativ tiefem Feld (siehe dazu unten). Die Bereiche stehen in den Tabellen II und III.

Die Thione (**A**) haben wir nach bekannten Methoden hergestellt. Das Isothiazolinthion **24** wird nach der Methode von Vigilio⁴ *et al.* aus der Oxoverbindung **44** über das Salz **45**, das wir auch für den Vergleich von NMR-Daten eingesetzt haben, synthetisiert.



Literaturangaben zu den anderen Thionen stehen im experimentellen Teil.

BINDUNGSVERHÄLTNISSE DER VERBINDUNGSKLASSEN **B–E**.

Bei **B–D** handelt es sich um mesomere Systeme, die mit neutralen und dipolaren Grenzstrukturen beschrieben werden (vgl. Abbildung 1). Für die Sulfonamidate **E** kann keine neutrale mesomere Grenzstruktur formuliert werden. Einzelheiten über die heterocyclischen kationischen Strukturen stehen in den Abbildungen 2 und 3.—Aussagen über die Positivierung der heterocyclischen Gruppen von **B–D** machen die ¹H-NMR-Spektren mit den δ -Werten für die N-Methyl-Protonen: Ein größerer δ -Wert entspricht einem größeren Gewicht der heterocyclischen Grenzstruktur mit einer positiven Ladung und damit einer polareren Verbindung.⁵ In Tabelle IV sind die N-

TABELLE IV

¹H-NMR- δ -Werte für N-Methylprotonen von Isothiazol- und Benzisothiazol-Verbindungen der Klassen **B–E** und einem Isothiazolium-Salz (**45**); Lösungsmittel: [D₆]DMSO für **B**, **C**, **E** und **45**, CDCl₃ für **D**

Klasse	monocyclische Verbindungen		Benzo-Verbindungen	
Sulfonamide (D)	27d	3.56	34d	3.67
Sulfimide (B)	25d	3.63	32d	3.96
Sulfinamidinate (C)	26d	4.32	33d	4.50
Sulfonamidate (E)	—	—	35d	4.42
Salze	45	4.04	—	—

TABELLE V

¹H-NMR- δ -Bereiche für N-Methylprotonen von Pyridin-, Thiazol- und Isothiazol-Verbindungen der Klassen **B–E**

Klasse	Pyridin-Verbindungen	Thiazol- und Isothiazol-Verbindungen
Sulfonamide (D)	3.54–4.01	3.26–3.68
Sulfimide (B)	3.77–4.25	3.60–3.68
Sulfinamidinate (C)	4.35–4.45	4.18–4.50
Sulfonamidate (E)	4.60–4.67	4.42–4.46

Methyl- δ -Werte von Verbindungen der Klassen **B–E** zusammengestellt, bei denen jeweils ein Isothiazolsystem am Schwefel und die *p*-Nitrogruppe am Phenylring steht.

Mit den δ -Werten der mono- und bicyclischen Verbindungen aus Tabelle IV wird die bekannte Abstufung der Polaritäten von entsprechenden monocyclischen Pyridin-Verbindungen^{2,3} (**3–6**, **8–11** in Tabelle II) bestätigt: Auch für die Isothiazol- und die Benzisothiazol-Verbindungen gilt die Reihenfolge **D** < **B** < **C**, **E**. Zur gleichen Abstufung führen die Vergleiche der δ -Werte von entsprechenden Verbindungen mit einem anderen Substituenten am Phenylring aus den Tabellen II und III.

Die Vergleiche des δ -Wertes des Sulfinamidinats **33d** mit den δ -Werten des zwitterionischen Sulfonamidats **35d** und des Thiazolium-Salzes **45** belegen das große Gewicht der polaren Grenzstrukturen für **33d**: Danach sind Sulfinamidinate (**C**) ähnlich wie Sulfonamidate (**E**) als zwitterionische Salze zu formulieren.

Eine Tendenz zur Tieffeldverschiebung wird auch für die Ringprotonen der monocyclischen Verbindungen der Klassen **B–D** gefunden. Wir formulieren danach die Delokalisierung der positiven Ladung auf alle Ringatome des Monocyclus, womit aber keine heterocyclisch konjugierte 6π -Systeme (Hückel-Systeme) festgelegt werden sollen.⁶

In Tabelle V sind die δ -Bereiche für die N-Methylprotonen aller Verbindungen der Klassen **B–E**, mit verschiedenen Substituenten am Phenylring, zusammengestellt.

Zusammenfassend kommen wir zu dem Ergebnis, daß Reaktionen von heterocyclischen Thionen **A** mit Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden zu Sulfinamidinaten **C** und die Oxidation von Sulfimiden **B** mit MCPBA zu Sulfonamidaten **E** keine allgemeingültigen Methoden für die präparative Darstellung von zwitterionischen Verbindungen **C** und **E** sind (siehe Tabellen II, III).—Über zwitterionische Iminocyclohexensulfonamidate werden wir demnächst berichten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Lösungsmittel werden im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert.—Ohne weitere Angaben beziehen sich Ausbeuten auf analysenreine Verbindungen.—Schmelz- und Zersetzungspunkte: Apparat nach Tottoli, Fa. Büchi; Temperaturangaben sind nicht korrigiert und beziehen sich auf die Analysesubstanzen.—DC: Fertigfolien Alugram SIL G/UV₂₅₄ der Fa. Machery-Nagel; Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ silanisiert der Fa. Merck; UV-Lampe Min UVIS, 254 und 366 nm der Fa. Desaga.—SC: Glassäulen mit Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200 mm der Fa. Merck; Elutionsmittel (EL) werden bei den Verbindungen genannt.—NMR: Varian EM 360 A und FT-NMR XL 200; Lösungsmittel CDCl₃ und [D₆]DMSO; die Löslichkeit von **13b**, **13c**, **16c**, **17b**, **17c**, **18c** ist in diesen Lösungsmitteln gering, es liegen keine Spektren vor.

Allgemeine Arbeitsvorschriften (AA) für die Darstellung der Verbindungen vom Typ B–E

Lösungsmittel: Ethanol wird 8 h mit Calciumoxid unter Rückfluß lüht, abdestilliert, mit Natrium, danach mit Diethylphthalat weiter getrocknet und über Molekularsieb 0.3 nm aufbewahrt.—Chloroform wird 3 d mit Calciumchlorid getrocknet, destilliert und über Molekularsieb 0.4 nm aufbewahrt.—Soweit sie nicht bei AA genannt sind, stehen Einzelheiten zur Darstellung bei den Verbindungen. Es werden genannt: Edukte, Reaktionstemperatur, Reaktionszeit oder DC; DC bedeutet, daß die Reaktion mit DC verfolgt und abgebrochen wird, wenn kein Thion mehr nachweisbar ist.

AA1) S-(Dihydrochinolyden)sulfimide (B, Tabelle II) aus Thionen (A) und Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden (1). Zu einer gerührten Lösung von 0.012 mol **1** in 50 ml abs. Ethanol tropft man bei 0°C die Lösung von 0.01 mol **A** in 50 ml Chloroform. Nach beendeter Zugabe wird 2 h weitergerührt. Man saugt ab, wäscht den Filtrückstand mit Wasser, danach mit wenig Methanol und trocknet ca. 12 h im Ölpumpenvakuum über Kieselgel.

AA2) N-(Dihydrochinolyden)benzolsulfonamide und N-(Dihydrothiazolyden)sulfonamide (D, Tabellen II und III) aus Sulfimiden (B) oder Sulfinamidinaten (E). In einer Sublimationsapparatur mit einem wassergekühlten Kühlfinger werden im Ölpumpenvakuum 1.3–1.8 g **B** oder **D** 10 min auf die bei den Verbindungen genannte Temperatur erhitzt. Am Kühlfinger kristallisiert Schwefel. Der Kolbenrückstand wird aufgearbeitet a) durch Umkristallisieren, b) durch Lösen in wenig Chloroform und Chromatographieren an Kieselgel.

AA3) S-(Dihydrothiazolyden)- und S-(Dihydroisothiazolyden)sulfimide (B, Tabelle III) aus Thionen (A) und Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden (1). Innerhalb von 15 min tropft man zu einer gerührten Lösung von 10 mmol Thion in 30 ml Chloroform die Lösung von 10 mmol **1** in 30 ml abs. Ethanol; danach wird weitergerührt. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit 15 ml Methanol, danach mit Wasser gewaschen, bis im Waschwasser mit wässr. Silbernitrat keine Trübung mehr auftritt. Man wäscht abschließend mit 15 ml Methanol und trocknet ca. 12 h im Ölpumpenvakuum über Blaugel.

AA4) Thiazolium-, Isothiazolium- und Benzisothiazolium-sulfinamidinate (C, Tabelle III) aus Thionen (A) und Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden (1). Darstellung aus 10 mmol **A** in 20 ml Chloroform und 20 oder 30 mmol **1** in 40 ml Ethanol wie bei AA3 beschrieben ist.

AA5) N-(Dihydrothiazolyden)- und N-(Dihydroisothiazolyden)benzolsulfonamide (D, Tabelle III) aus Thionen (A) und Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden (1). Zu einer gerührten Lösung von 10 mmol **A** in 30 ml Chloroform tropft man eine Lösung aus 20, 30 oder 40 mmol **1** in 50, 75 oder 100 ml Ethanol und rührt weiter. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, Filtrückstand = **R**. Man gibt zum Filtrat 2 g Kieselgel, destilliert das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel. **R** enthält S-Ylidensulfimid **B** und oder Sulfinamidinat **C**.

AA6) N-(Dihydrothiazolyden)- oder N-(Dihydroisothiazolyden)benzolsulfonamide (D, Tabelle III) aus Sulfimiden (B), Sulfinamidinaten (C) oder Sulfonamidaten (E). a) Man erwärmt 5 mmol **B**, **C** oder **E** ca. 20°C über den Zersetzungspunkt, löst den Rückstand in Chloroform, gibt 0.5 g Kieselgel zu, destilliert das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel.—b) Man erwärmt 5 mmol **B**, **C** oder **E** in 50 ml siedendem Toluol oder Xylol, gibt nach dem Abkühlen 0.5 g Kieselgel zu, destilliert das Lösungsmittel ab und chromatographiert an Kieselgel.

AA7) Isothiazoliumsulfonamide (E, Tabelle III) aus Sulfimiden B. Man gibt zu einer 70°C warmen gerührten Suspension von 5 mmol **B** in 120 ml Ethanol 20 mmol MCPBA, erhitzt zum Sieden, hält 5 min auf >80°C und läßt auf Zimmertemperatur abkühlen. Aus der zunächst gelben, dann farblosen

Lösung ausgefallenes E wird abgesaugt; Filtrerrückstand = R, Filtrat = F. R wird 2mal mit 30 ml Ethanol unter Erwärmen digeriert und danach im Ölpumpenvakuum über Blaugel getrocknet. Die Extrakte werden mit F vereinigt; in einigen Fällen kristallisiert aus den vereinigten Lösungen beim Aufbewahren bei -30°C weiteres E aus, das wie beschrieben gereinigt wird. Die bei den Verbindungen genannten Ausbeuten sind Gesamtausbeuten.

Natrium-N-chlorbenzolsulfonamide (1). Darstellung aus den entsprechenden N,N-Dichloramiden mit Natronlauge; **1a**, **1b**, **1c**, **1e** siehe Lit.² **1d** Zers.—P. 187°C (Lit.¹⁷ 190°C), 85–94% aktives Cl.

Thione A der Tabellen II und III

1-Methyl-1,2-dihydrochinolin-2-thion (**12**). Darstellung nach Gutbier⁸ aus 1-Methyl-1,2-dihydrochinolin-2-on⁷ mit P_4S_{10} . Ausbeute 79% aus Ethanol umkristallisiertes **12**. Schmp. 112°C (Lit.⁸ 118°C).

1-Methyl-1,4-dihydrochinolin-4-thion (**15**).⁹ 5.1 g 4-Chlor-1-methylchinoliniumjodid⁹ und 14 g Natriumsulfid-Hydrat (Merck) werden in 200 ml abs. Ethanol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß, läßt das Filtrat ca. 12 h im Kühlschrank stehen, saugt ausgefallenes **15** ab, wäscht mit Wasser bis im Filtrat mit wässr. AgNO_3 keine Fällung mehr auftritt und trocknet im Exsikkator über Kieselgel. Ausbeute 2.4 g (82%). Schmp. 205°C (Lit.⁹ $209\text{--}210^{\circ}\text{C}$).

3-Methyl-2,3-dihydrothiazol-2-thion (**20**). Darstellung nach Lit.¹⁰ Ausbeute 45% (Lit.¹⁰ 54%). Schmp. $44\text{--}45^{\circ}\text{C}$ (Lit.¹⁰ $46\text{--}47^{\circ}\text{C}$).

2-Methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-thion (**24**). a) Zu einer 60°C warmen, gerührten Lösung von 2.3 g 2-Methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-on (**44**)¹¹ in 40 ml getrocknetem Toluol werden unter Feuchtigkeitsabschluß 4 ml Oxalylchlorid getropft. Unter Gasentwicklung fällt **45** als hellbrauner Niederschlag aus. Nach beendeter Zugabe wird weiter auf 80°C erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten, bis die Gasentwicklung beendet ist. Nach dem Abkühlen wird ausgefallenes **45** abgesaugt, aus Methanol umkristallisiert, wobei die Temperatur unter 40°C gehalten wird, abgesaugt und im Vakuumexsikkator über Kieselgel getrocknet. Ausbeute 2.9 g (85%). Schmp. 217°C .—¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 4.04$ (s, 3H, NCH_3), 7.76 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H, 4-H), 9.55 (d, $J = 3.5$ Hz, 5-H).—b) Zu einer gerührten Mischung aus 60 ml Chloroform und der Lösung von 8.5 g **45** in 50 ml Wasser wird die Lösung von 13.3 g Natriumsulfid-Hydrat (Merck) in 50 ml Wasser getropft. Nach beendeter Zugabe wird 30 min weitergerührt, danach die Chloroformphase abgetrennt und die wässr. Phase 2mal mit 40 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformphasen werden mit MgSO_4 getrocknet. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels wird an Kieselgel mit Toluol/Essigester 2:1 chromatographiert. Ausbeute 4.1 g (58%). Schmp. 110°C (Lit.¹² 111°C).—¹³C-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 36.20$ (CH_3), 129.60 (C-4), 137.91 (C-3), 186.95 (C-5).

3-Methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-thion (**28**). Präparat der Fa. Aldrich.

1-Methyl-1,3-dihydro-2,1-benzisothiazol-3-thion (**31**). Aus N-Methylantranilsäure (Fa. Janssen) mit P_4S_{10} in 10% (Lit.¹³ 10%) Ausbeute oder aus 3-Chlor-1-methyl-1,3-dihydro-2,1-benzisothiazoliumchlorid¹⁴ mit trockenem Natriumsulfid in 35% (Lit.¹⁴ 43%) Ausbeute. Schmp. 139°C (Lit.¹³ 139°C).

2-Methyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-thion (**36**) nach Lit.¹⁵ Eine aus 3.6 g Methylammoniumchlorid und 2.2 g Natriumhydroxid, beide in möglichst wenig Wasser gelöst, hergestellte Methylamin-Lösung wird im Eis/Kochsalz-Bad abgekühlt und dann zur Lösung von 7.5 g 3H-1,2-Benzodithiol in 150 ml Ethanol gegeben. Man erwärmt 3 h auf $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$, destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Toluol um. Ausbeute 6.2 g (82%). Schmp. 137°C (Lit.¹⁵ $138\text{--}139^{\circ}\text{C}$).

2-Benzyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-thion (**39**).¹⁵ Man erhitzt die Lösung von 5.0 g 3H-1,2-Benzodithiol-3-thion¹⁵ und 6 ml Benzylamin in 400 ml Ethanol 8 h unter Rückfluß. Beim Abkühlen fällt ein Gemisch aus **39** und N-(3H-1,2-Benzodithiol-3-yliden)benzylamin aus. Man filtriert und erhält aus dem Filtrat durch Abdestillieren des Lösungsmittels weiteres Thion/Amin-Gemisch. Die Thion/Amin-Gemische werden getrennt aus Ethanol umkristallisiert. Die vereinigten Kristallisate werden an Kieselgel mit Toluol chromatographiert. Das schneller laufende Thion (**39**) wird rein isoliert, das folgende Amin ist durch **39** verunreinigt. Ausbeute 5.6 g **39** (80%, nach Lit.¹⁵ 99%). Schmp. 122°C (Lit.¹⁵ $122\text{--}123^{\circ}\text{C}$).

2-Methyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-thion-1,1-dioxid (**42**). Darstellung aus N-Methylsaccharin und P_4S_{10} nach Lit.¹⁶; Ausbeute 75% (Lit.¹⁶ 78%). Schmp. 172°C (Lit.¹⁶ $171.5\text{--}173^{\circ}\text{C}$).—IR (KBr): $\nu = 1320, 1180, 1050\text{ cm}^{-1}$ (SO_2).—¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 3.52$ (s, 3H, NCH_3), 7.78–7.85 (m, 3H, Benzo-H), 8.24–8.27 (m, 1H, Benzo-H).

Chinolin-Verbindungen B–E der Tabelle II

N-Phenylsulfonyl-S-(1-methyl-1,2-dihydro-2-chinolylden)sulfimid (**13a**). Aus **12** und **1a** nach AA1; Ausb. 72%, Zers.—P. 129°C .—IR (KBr): $\nu = 1245, 1125, 1065$ (SO_2), 913 ($\text{C}=\text{S}=\text{N}$) cm^{-1} .—¹H-

NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.01 (s, 3H, NCH₃), 7.28–8.62 (m, 11H, Benzol- und Chinolin-H).—C₁₆H₁₄N₂O₂S₂ (330.4): Ber.: C, 58.16; H, 4.27; N, 8.48; S, 19.41. Gef.: C, 58.27; H, 4.31; N, 8.43; S, 19.51.

N-(*p*-Tolylsulfonyl)-*S*-(1-methyl-1,2-dihydro-2-chinolylden)sulfimid (**13b**). Aus **12** und **1b** nach AA1; Ausb. 59%, Zers.—P. 201–204°C.—IR (KBr): ν = 1240, 1120, 1070 (SO₂), 920 (C=S=N) cm⁻¹.—C₁₇H₁₆N₂O₂S₂ (340.5): Ber.: C, 59.29; H, 4.68; N, 8.13; S, 18.62. Gef.: C, 59.08; H, 4.79; N, 7.95; S, 18.59.

N-(*p*-Methoxyphenylsulfonyl)-*S*-(1-methyl-1,2-dihydro-2-chinolylden)sulfimid (**13c**). Aus **12** und **1c** nach AA1; Ausb. 68%, Zers.—P. 148°C.—IR (KBr): ν = 1245, 1125, 1075 (SO₂), 928 (C=S=N) cm⁻¹.—C₁₇H₁₆N₂O₃S₂ (360.5): Ber.: C, 56.65; H, 4.48; N, 7.77; S, 17.79. Gef.: C, 56.25; H, 4.32; N, 7.54; S, 17.39.

N-Phenylsulfonyl-*S*-(1-methyl-1,4-dihydro-4-chinolylden)sulfimid (**16a**). Aus **15** und **1a** nach AA1; Ausb. 64%, Zers.—P. 140–143°C, IR (KBr): ν = 1260, 1125, 1075 (SO₂), 920 (C=S=N) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.25 (s, 3H, NCH₃), 7.36–8.85 (m, 11H, Benzol- u. Chinolin-H).—C₁₆H₁₄N₂O₂S₂ (330.4): Ber.: C, 58.16; H, 4.27; N, 8.48; S, 19.41. Gef.: C, 57.91; H, 4.48; N, 8.39; S, 19.24.

N-(*p*-Methoxyphenylsulfonyl)-*S*-(1-methyl-1,4-dihydro-4-chinolylden)sulfimid (**16c**). Aus **15** und **1c** nach AA1; Ausb. 79%, Zers.—P. 252–253°C.—IR (KBr): ν = 1245, 1125, 1075 (SO₂), 918 (C=S=N) cm⁻¹.—C₁₇H₁₆N₂O₃S₂ (360.5): Ber.: C, 56.65; H, 4.48; N, 7.77; S, 17.79. Gef.: C, 56.76; H, 4.47; N, 7.71; S, 17.14.

N,N'-Bis(*p*-tolylsulfonyl)-1-methylchinolinium-4-sulfinamidinat (**17b**). Zu einer gerührten, auf 0°C gekühlten Lösung von 2.3 g (0.01 mol) Chloramin T (**1b**) in 50 ml abs. Ethanol wird die Lösung von 0.9 g (0.005 mol) **15** in 50 ml abs. Ethanol getropft. Nach beendeter Zugabe wird weitergerührt, bis die Farbe der Reaktionsmischung von orange nach blaßgelb umgeschlagen ist (ca. 30 min). Man saugt ab, wäscht den Filtrückstand mit Wasser, danach mit wenig Methanol und trocknet im Ölpumpenvakuum über Kieselgel. Ausbeute 0.9 g (53%). Zers.—P. 195°C.—IR (KBr): ν = 1265, 1135, 1080 (SO₂), 1010, 998, 968 (CSN₂) cm⁻¹.—C₂₄H₂₃N₃O₄S₃ (513.7): Ber.: C, 56.12; H, 4.51; N, 8.18; S, 18.73. Gef.: C, 55.66; H, 4.46; N, 7.84; S, 18.44.

N-(1-Methyl-1,2-dihydro-2-chinolylden)benzolsulfonamid (**14a**). Aus **13a** nach AA2, 150°C, Aufarbeitung nach b), LM Essigester; Ausb. 78%, Schmp. 191–192°C.—IR (KBr): ν = 1250, 1140, 1080 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.88 (s, 3H, NCH₃), 7.55–8.35 (m, 11H, Benzol- und Chinolin-H).—C₁₆H₁₄N₂O₂S (298.4): Ber.: C, 64.41; H, 4.73; N, 9.39; S, 10.75. Gef.: C, 64.51; H, 4.73; N, 9.37; S, 10.88.

N-(1-Methyl-1,2-dihydro-2-chinolylden)-*p*-toluolsulfonamid (**14b**). Aus **13b** nach AA2, 225°C, Aufarbeitung nach a) mit Essigester; Ausb. 72%, Schmp. 211°C.—IR (KBr): ν = 1275, 1140, 1085 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.38 (s, 3H, CCH₃), 3.90 (s, 3H, NCH₃), 7.25–8.29 (m, 10H, Benzol- und Chinolin-H).—C₁₇H₁₆N₂O₂S (312.4): Ber.: C, 65.36; H, 5.16; N, 8.97; S, 10.26. Gef.: C, 65.31; H, 5.03; N, 8.81; S, 10.26.

N-(1-Methyl-1,2-dihydro-2-chinolylden)-*p*-methoxybenzolsulfonamid (**14c**). Aus **13c** nach AA2, 170°C, Aufarbeitung nach b), EL Essigester; Ausb. 34%, Schmp. 201°C.—IR (KBr): ν = 1260, 1130, 1090 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.79 (s, 3H, OCH₃), 3.92 (s, 3H, NCH₃), 6.90–8.35 (m, 10H, Benzol- und Chinolin-H).—C₁₇H₁₆N₂O₃S (328.4): Ber.: C, 62.18; H, 4.91; N, 8.53; S, 9.76. Gef.: C, 62.23; H, 4.56; N, 8.50; S, 9.88.

N-(1-Methyl-1,4-dihydro-4-chinolylden)benzolsulfonamid (**18a**). Aus **16a** nach AA2, 160°C, Aufarbeitung nach a) mit Ethanol; Ausb. 67%, Schmp. 213°C.—IR (KBr): ν = 1260, 1135, 1070 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.01 (s, 3H, NCH₃), 7.04–8.55 (m, 11H, Benzol- und Chinolin-H).—C₁₆H₁₄N₂O₂S (298.4): Ber.: C, 64.41; H, 4.73; N, 9.39; S, 10.75. Gef.: C, 64.24; H, 4.83; N, 9.46; S, 10.83.

N-(1-Methyl-1,4-dihydro-4-chinolylden)-*p*-toluolsulfonamid (**18b**). Aus **17b** nach AA2, 215°C, Aufarbeitung nach b), EL Essigester; Ausb. 9%, Schmp. 259°C.—IR (KBr): ν = 1260, 1160, 1075 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.29 (s, 3H, CCH₃), 3.98 (s, 3H, NCH₃), 6.98–8.65 (m, 10H, Benzol- und Chinolin-H).—C₁₇H₁₆N₂O₂S (312.4): Ber.: C, 65.36; H, 5.16; N, 8.97; S, 10.26. Gef.: C, 65.22; H, 4.96; N, 8.92; S, 10.15.

N-(1-Methyl-1,4-dihydro-4-chinolylden)-*p*-methoxybenzolsulfonamid (**18c**). Aus **16c** nach AA2, 270°C, Aufarbeitung nach b), EL Essigester; Ausb. 21%, Schmp. 257°C.—IR (KBr): ν = 1265, 1135, 1075

(SO₂) cm⁻¹.—C₁₇H₁₆N₂O₃S (328.4): Ber.: C, 62.18; H, 4.91; N, 8.53; S, 9.76. Gef.: C, 61.84; H, 5.26; N, 8.59; S, 9.56.

N-(Phenylsulfonyl)-1-methylchinolinium-4-sulfonamidat (**19a**). Man gibt zur gerührten, ca. 60°C warmen Suspension von 0.65 g (0.002 mol) **16a** in 50 ml Ethanol 1.1 g (0.006 mol) MCPBA und erhitzt kurz zum Sieden. Die Lösung wird trübe, und **19a** kristallisiert aus. Die Reaktionsmischung bleibt ca. 12 h im Kühlschrank stehen. Es wird abgesaugt, der Filtrerrückstand mit heißem Ethanol extrahiert und getrocknet. Ausbeute 0.5 g (69%). Zers.—P. 220°C.—IR (KBr): ν = 1310, 1280, 1160, 1140, 1090, 1060 (3 SO₂-Doppelbanden).—¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.65 (s, 3H, NCH₃), 7.24–9.69 (m, 11H, Benzol- und Chinolin-H).—C₁₆H₁₄N₂O₄S₂ (362.4): Ber.: C, 53.02; H, 3.89; N, 7.73; S, 17.69. Gef.: C, 53.09; H, 3.98; N, 7.70; S, 17.52.

Thiazol- und Isothiazol-Verbindungen B–E der Tabelle III

N-(*p*-Tolylsulfonyl)-*S*-(3-methyl-2,3-dihydrothiazol-2-yliden)sulfimid (**21b**). Aus **20** und **1b** entsprechend AA1, 0°C, 5 h; Ausb. 50%, Zers.—P. 144°C.—IR (KBr): ν = 1240, 1125, 1075 (SO₂), 920 (C=S=N) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.35 (s, 3H, CCH₃), 3.70, (s, 3H, NCH₃), 7.27 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Benzol-H), 7.55–7.95 (m, 3H, Benzol- und Thiazol-H), 8.09 (d, *J* = 4 Hz, 1H, Thiazol-H).—C₁₁H₁₂N₂O₂S₃ (300.4): Ber.: C, 43.98; H, 4.03; N, 9.33; S, 32.02. Gef.: C, 43.71; H, 4.24; N, 9.33; S, 31.66.

N-(*p*-Nitrophenylsulfonyl)-*S*-(3-methyl-2,3-dihydrothiazol-2-yliden)sulfimid (**21d**). Aus **20** und **1d** nach AA3, 20°C, 4 h; Ausb. 69%, Zers.—P. 119°C.—IR (KBr): ν = 1520 (NO₂), 1260, 1130, 1080 (SO₂), 910 (C=S=N) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.60 (s, 3H, NCH₃), 7.01 (d, *J* = 4 Hz, 1H, Thiazol-5-H), 7.57 (d, *J* = 4 Hz, 1H, Thiazol-4-H), 8.06 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Benzol-H), 8.41 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Benzol-H).—C₁₀H₈N₃O₄S₃ (331.4): Ber.: C, 36.25; H, 2.74; N, 12.68; S, 29.02. Gef.: C, 36.43; H, 2.95; N, 12.68; S, 29.01.

N-(*p*-Chlorphenylsulfonyl)-*S*-(3-methyl-2,3-dihydrothiazol-2-yliden)sulfimid (**21e**). Aus **20** und **1e** nach AA3, 5–10°C, 30 min; Ausb. 49%, Zers.—P. 136°C.—IR (KBr): ν = 1260, 1130, 1080 (SO₂), 925 (C=S=N) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.67 (s, 3H, NCH₃), 7.51 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Benzol-H), 7.73 (d, *J* = 4 Hz, 1H, Thiazol-5-H), 7.78 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Benzol-H), 7.98 (d, *J* = 4 Hz, 1H, Thiazol-4-H).—C₁₀H₈ClN₂O₂S₃ (320.8): Ber.: C, 37.44; H, 2.83; Cl, 11.05; N, 8.73; S, 29.98. Gef.: C, 37.29; H, 2.76; Cl, 11.06; N, 8.68; S, 29.95.

N-(*p*-Tolylsulfonyl)-*S*-(2-methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-yliden)sulfimid (**25b**). Aus **24** und **1b** nach AA3, 5–10°C, 30 min; Ausb. 61%, Zers.—P. 110°C.—IR (KBr): ν = 1275, 1135, 1085 (SO₂), 910 (C=S=N) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.34 (s, 3H, CCH₃), 3.71 (s, 3H, NCH₃), 7.28 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Benzol-H), 7.33 (d, *J* = 6 Hz, 1H, Isothiazol-4-H), 7.66 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Benzol-H), 9.00 (d, *J* = 6 Hz, 1H, Isothiazol-5-H).—C₁₁H₁₂N₂O₂S₃ (300.4): Ber.: C, 43.98; H, 4.03; N, 9.32; S, 32.02. Gef.: C, 44.05; H, 4.14; N, 9.33; S, 31.98.

N-(*p*-Methoxyphenylsulfonyl)-*S*-(2-methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-yliden)sulfimid (**25c**). Aus **24** und **1c** nach AA3, 5–10°C, 30 min; Ausb. 21%, Zers.—P. 104°C.—IR (KBr): ν = 1242, 1123, 1080 (SO₂), 938 (C=S=N) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.66 (s, 3H, NCH₃), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 6.92 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Benzol-H), 7.23 (d, *J* = 6 Hz, Isothiazol-4-H), 7.60 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Benzol-H), 8.87 (d, *J* = 6 Hz, Isothiazol-5-H).—C₁₁H₁₂N₂O₃S₃ (316.4): Ber.: C, 41.76; H, 3.82; N, 8.85; S, 30.40. Gef.: C, 41.52; H, 3.72; N, 8.83; S, 30.24.

N-(*p*-Nitrophenylsulfonyl)-*S*-(2-methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-yliden)sulfimid (**25d**). Aus **24** und **1d** nach AA3, –10 bis –5°C, 3 h; Ausb. 55%, Zers.—P. 129–130°C.—IR (KBr): ν = 1520 (NO₂), 1290, 1140, 1080, (SO₂), 910 (C=S=N) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.63 (s, 3H, NCH₃), 7.15 (d, *J* = 6 Hz, 1H, Isothiazol-4-H), 8.00 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Benzol-H), 8.35 (d, *J* = 9 Hz, Benzol-H), 8.97 (d, *J* = 6 Hz, 1H, Isothiazol-5-H).—C₁₀H₈N₃O₄S₃ (331.4): Ber.: C, 36.25; H, 2.74; N, 12.68; S, 29.02. Gef.: C, 36.24; H, 3.02; N, 12.72; S, 28.93.

N-(*p*-Chlorphenylsulfonyl)-*S*-(2-methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-yliden)sulfimid (**25e**). Aus **24** und **1e** nach AA3, 10–15°C, 2 h; Ausb. 49%, Zers.—P. 123°C.—IR (KBr): ν = 1250, 1140, 1075 (SO₂), 940–920 (C=S=N) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.68 (s, 3H, NCH₃), 7.22 (d, *J* = 6 Hz, 1H, Isothiazol-4-H), 7.49 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Benzol-H), 7.69 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Benzol-H), 8.88 (d, *J* = 6 Hz, 1H, Isothiazol-5-H).—C₁₀H₈ClN₂O₂S₃ (320.8): Ber.: C, 37.44; H, 2.83; Cl, 11.05; N, 8.73; S, 29.98. Gef.: C, 37.20; H, 2.78; Cl, 11.19; N, 8.66; S, 30.01.

N-(*p*-Tolylsulfonyl)-*S*-(3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden)sulfimid (**29b**). Aus **28** und **1b** entsprechend AA1, –25°C, 5 h; Ausb. 24%, Zers.—P. 132°C.—IR (KBr): ν = 1250, 1140, 1085 (SO₂), 940 (C=S=N) cm⁻¹.—¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.32 (s, 3H, CCH₃), 3.76 (s, 3H, NCH₃), 7.05–8.07 (m,

8H, Benzo- und Benzol-H).— $C_{15}H_{14}N_2O_2S_3$ (350.5): Ber.: C, 51.40; H, 4.03; N, 7.99; S, 27.45. Gef.: C, 51.12; H, 3.99; N, 8.14; S, 27.33.—In der filtrierten Reaktionslösung wird **30b** mit DC, SC und IR nachgewiesen.

N-(*p*-Methoxyphenylsulfonfyl)-*S*-(3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden)sulfimid (**29c**). Aus **28** und **1c** entsprechend AA1, $-25^{\circ}C$, 5 h; Ausbeute 36%, Zers.—P. $146^{\circ}C$.—IR (KBr): $\nu = 1260, 1140, 1085$ (SO_2), 915 ($C=S=N$) cm^{-1} .— 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.75$ (s, 6H, NCH_3 und OCH_3), 6.50 – 7.90 (m, 8H, Benzo- und Benzol-H).— $C_{15}H_{14}N_2O_3S_3$ (366.4): Ber.: C, 49.17; H, 3.85; N, 7.65; S, 26.25. Gef.: C, 49.12; H, 3.94; N, 7.76; S, 26.06.—In der filtrierten Reaktionslösung wird **30c** mit DC, SC und IR nachgewiesen.

N-(*p*-Nitrophenylsulfonfyl)-*S*-(3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden)sulfimid (**29d**). Aus **28** und **1d** nach AA3, 0 – $5^{\circ}C$, 1 h; Ausb. 93%, Zers.—P. $135^{\circ}C$.—IR (KBr): $\nu = 1515$ (NO_2), $1275, 1140, 1085$ (SO_2), 935 ($C=S=N$) cm^{-1} .— 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 3.85$ (s, 3H, NCH_3), 7.44 – 7.56 (m, 2H, Benzo-H), 7.88 – 8.14 (m, 3H, Benzo- und Benzol-H), 8.23 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.35 (d, $J = 9$ Hz, 1H, Benzol-H).— $C_{14}H_{11}N_3O_4S_3$ (381.5): Ber.: C, 44.08; H, 2.91; N, 11.01; S, 25.22. Gef.: C, 44.25; H, 2.94; N, 10.96; S, 25.52.

N-(*p*-Chlorphenylsulfonfyl)-*S*-(3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden)sulfimid (**29e**). Aus **28** und **1e** nach AA3, 10 – $15^{\circ}C$, 2 h; Ausb. 78%, Zers.—P. $114^{\circ}C$.—IR (KBr): $\nu = 1265, 1130, 1075$ (SO_2), 940 ($C=S=N$) cm^{-1} .— 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 3.81$ (s, 3H, NCH_3), 7.50 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.58 – 8.02 (m, 3H, Benzo-H), 7.75 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.21 (d, $J = 9$ Hz, 1H, Benzo-H).— $C_{14}H_{11}ClN_2O_2S_3$ (370.9): Ber.: C, 45.34; H, 2.99; Cl, 9.56; N, 7.55; S, 25.93. Gef.: C, 45.29; H, 2.92; Cl, 9.75; N, 7.51; S, 26.05.

N-(*p*-Tolylsulfonfyl)-*S*-(1-methyl-1,3-dihydro-2,1-benzisothiazol-3-yliden)sulfimid (**32b**). Aus **31** und **1b** nach AA3, -5 bis $0^{\circ}C$, DC; Ausb. 78%, Zers.—P. $171^{\circ}C$.—IR (KBr): $\nu = 1268, 1133, 1082$ (SO_2), 898 ($C=S=N$) cm^{-1} .— 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 2.33$ (s, 3H, CCH_3), 4.03 (s, 3H, NCH_3), 7.16 – 8.06 (m, 8H, Benzo- und Benzol-H).— $C_{15}H_{14}N_2O_2S_3$ (350.5): Ber.: C, 51.40; H, 4.03; N, 7.99; S, 27.45. Gef.: C, 51.27; H, 4.12; N, 8.02; S, 27.24.

N-(*p*-Methoxyphenylsulfonfyl)-*S*-(1-methyl-1,3-dihydro-2,1-benzisothiazol-3-yliden)sulfimid (**32c**). Aus **31** und **1c** nach AA3, $15^{\circ}C$, DC; Ausb. 67%, Zers.—P. $167^{\circ}C$.—IR (KBr): $\nu = 1250, 1123, 1070$ (SO_2), 900 ($C=S=N$) cm^{-1} .— 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 3.80$ (s, 3H, OCH_3), 4.02 (s, 3H, NCH_3), 7.03 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.30 – 8.07 (m, 6H, Benzo- und Benzol-H).— $C_{15}H_{14}N_2O_3S_3$ (366.5): Ber.: C, 49.16; H, 3.85; N, 7.64; S, 26.25. Gef.: C, 49.06; H, 3.85; N, 7.64; S, 25.83.

N-(*p*-Nitrophenylsulfonfyl)-*S*-(1-methyl-1,3-dihydro-2,1-benzisothiazol-3-yliden)sulfimid (**32d**). Aus **31** und **1d** nach AA3, 15 – $20^{\circ}C$, 3 h; Ausb. 67%, Zers.—P. 198 – $199^{\circ}C$.—IR (KBr): $\nu = 1510$ (NO_2), $1280, 1130, 1075$ (SO_2), 915 ($C=S=N$) cm^{-1} .— 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 3.96$ (s, 3H, NCH_3), 7.30 (t, $J = 9$ Hz, 1H, Benzo-H), 7.66 (d, $J = 9$ Hz, 1H, Benzo-H), 7.81 (t, $J = 9$ Hz, 1H, Benzo-H), 7.90 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.24 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.36 (d, $J = 9$ Hz, 1H, Benzo-H).— $C_{14}H_{11}N_3O_4S_3$ (381.5): Ber.: C, 44.08; H, 2.91; N, 11.01; S, 25.22. Gef.: C, 44.12; H, 2.98; N, 11.18; S, 25.03.

N-(*p*-Chlorphenylsulfonfyl)-*S*-(1-methyl-1,3-dihydro-2,1-benzisothiazol-3-yliden)sulfimid (**32e**). Aus **31** und **1e** nach AA3, 15 – $20^{\circ}C$, 1 h; Ausb. 63%, Zers.—P. $132^{\circ}C$.—IR (KBr): $\nu = 1280, 1130, 1075$ (SO_2), 915 ($C=S=N$) cm^{-1} .— 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 3.99$ (s, 3H, NCH_3), 7.46 – 8.02 (m, 8H, Benzo- und Benzol-H).— $C_{14}H_{11}ClN_2O_2S_3$ (370.9): Ber.: C, 45.34; H, 2.99; Cl, 9.56; N, 7.55; S, 25.93. Gef.: C, 44.84; H, 3.09; Cl, 9.44; N, 7.31; S, 25.39.

N-(*p*-Tolylsulfonfyl)-*S*-(2-methyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-yliden)sulfimid (**37b**). Aus **36** und **1b** nach AA3, -5 bis $0^{\circ}C$, 1.5 h; Ausb. 5%, Zers.—P. $97^{\circ}C$.—IR (KBr): $\nu = 1240, 1120, 1080$ (SO_2), 920 ($C=S=N$) cm^{-1} .— 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 2.23$ (s, 3H, CCH_3), 4.00 (s, 3H, NCH_3), 7.08 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.43 – 8.06 (m, 4H, Benzo- und Benzol-H), 8.20 – 8.43 (m, 1H, Benzo-H), 8.96 – 9.20 (m, 1H, Benzo-H).— $C_{15}H_{14}N_2O_2S_3$ (350.5): Ber.: C, 51.40; H, 4.03; N, 7.99; S, 27.45. Gef.: C, 51.17; H, 4.29; N, 7.94; S, 27.17.

N-(*p*-Methoxyphenylsulfonfyl)-*S*-(2-methyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-yliden)sulfimid (**37c**). Aus **36** und **1c** nach AA3, 10 – $15^{\circ}C$, 2 h; Ausb. 52%, Zers.—P. 98 – $99^{\circ}C$.—IR (KBr): $\nu = 1240, 1120, 1079$ (SO_2), 916 ($C=S=N$) cm^{-1} .— 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 3.70$ (s, 3H, OCH_3), 3.97 (s, 3H, NCH_3), 6.77 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.43 – 8.03 (m, 4H, Benzo- und Benzol-H), 8.17 – 8.40 (m, 1H, Benzo-H), 8.96 – 9.20 (m, 1H, Benzo-H).— $C_{15}H_{14}N_2O_3S_3$ (366.5): Ber.: C, 49.16; H, 3.85; N, 7.64; S, 26.25. Gef.: C, 48.91; H, 3.79; N, 7.65; S, 25.98.

N-(*p*-Nitrophenylsulfonfyl)-*S*-(2-methyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-yliden)sulfimid (**37d**). Aus **36**

und **1d** nach AA3, 5–10°C, 3 h, Ausb. 52%, Zers.—P. 100–105°C.—IR (KBr): $\nu = 1520$ (NO_2), 1260, 1130, 1075 (SO_2), 925 ($\text{C}=\text{S}=\text{N}$) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 4.01$ (s, 3H, NCH_3), 7.60 (t, $J = 9$ Hz, 1H, Benzo-H), 7.83 (t, $J = 9$ Hz, 1H, Benzo-H), 7.84 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzo-H), 8.09 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzo-H), 8.24 (d, $J = 9$ Hz, 1H, Benzo-H). 8.98 (d, $J = 9$ Hz, 1H, Benzo-H).— $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_3$ (381.5): Ber.: C, 44.08; H, 2.91; N, 11.01; S, 25.22. Gef.: C, 44.14; H, 3.28; N, 10.61; S, 24.66.

N-(*p*-Chlorphenylsulfonyl)-*S*-(2-methyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-yliden)sulfimid (**37e**). Aus **36** und **1e** nach AA3, 10°C, 1 h; Ausb. 34%, Zers.—P. 101°C.—IR (KBr): $\nu = 1260$, 1140, 1070 (SO_2), 900 ($\text{C}=\text{S}=\text{N}$) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 4.01$ (s, 3H, NCH_3), 7.40 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzo-H), 7.62–8.00 (m, 2H, Benzo-H), 7.69 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzo-H), 8.35 (d, $J = 9$ Hz, 1H, Benzo-H), 9.05 (d, $J = 9$ Hz, 1H, Benzo-H).— $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}_3$ (370.9): Ber.: C, 45.34; H, 2.99; Cl, 9.56; N, 7.55; S, 25.93. Gef.: C, 45.53; H, 3.06; Cl, 9.62; N, 7.51; S, 25.67.

N-(*p*-Nitrophenylsulfonyl)-*S*-(2-benzyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-yliden)sulfimid (**40d**). Aus **39** und **1d** nach AA3, –20°C, 5 h; Ausb. 51%, Zers.—P. 97°C.—IR (KBr): $\nu = 1520$ (NO_2), 1270, 1140, 1080 (SO_2), 920 ($\text{C}=\text{S}=\text{N}$) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 5.66$ (s, 2H, CH_2), 7.52–7.68 (m, 6H, Benzo- und Benzo-H), 7.80–7.92 (m, 3H, Benzo- und Benzo-H), 8.12 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzo-H), 8.24 (d, $J = 9$ Hz, 1H, Benzo-H), 9.00 (d, $J = 9$ Hz, 1H, Benzo-H).— $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_3$ (457.6): Ber.: C, 52.50; H, 3.31; N, 9.18; S, 21.02. Gef.: C, 52.33; H, 3.11; N, 8.96; S, 21.76.

N-(*p*-Chlorphenylsulfonyl)-*S*-(2-benzyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-yliden)sulfimid (**40e**). Aus **39** und **1e** nach AA3, –15 bis –10°C, 30 min; Ausb. 76%, Zers.—P. 98°C.—IR (KBr): $\nu = 1265$, 1130, 1080 (SO_2), 920 ($\text{C}=\text{S}=\text{N}$) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 5.63$ (s, 2H, CH_2), 7.34 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzo-H), 7.58–7.85 (m, 9H, Benzo- und Benzo-H), 8.26 (d, $J = 9$ Hz, 1H, Benzo-H), 9.06 (d, $J = 9$ Hz, 1H, Benzo-H).— $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}_3$ (447.0): Ber.: C, 53.74; H, 3.38; Cl, 7.93; N, 6.27; S, 21.52. Gef.: C, 54.18; H, 3.42; Cl, 8.25; N, 6.17; S, 22.84.

N,N'-Bis-(*p*-tolylsulfonyl)-3-methylthiazolium-2-sulfinamidinat (**22b**). Man tropft zu einer auf 0°C abgekühlten gerührten Lösung von 2.3 g (0.01 mol) **1b** in 50 ml abs. Ethanol die Lösung von 1.0 g (0.003 mol) **21b** in 50 ml Chloroform und rührt 4 h bei Zimmertemperatur weiter. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, danach mit wenig Methanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 65%, Zers.—P. 138°C.—IR (KBr): $\nu = 1265$, 1130, 1085 (SO_2), 1010, 980, 955 (CSN_2) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.34$ (s, 6H, CCH_3), 4.22 (s, 3H, NCH_3), 7.18 (d, $J = 9$ Hz, 4H, Benzo-H), 7.52 (d, $J = 9$ Hz, 4H, Benzo-H), 8.48 (d, $J = 4$ Hz, 1H, Thiazol-5-H), 8.60 (d, $J = 4$ Hz, 1H, Thiazol-4-H).— $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_4$ (469.6): Ber.: C, 46.04; H, 4.07; N, 8.94; S, 27.31. Gef.: C, 46.01; H, 4.47; N, 9.25; S, 26.95.

N,N'-Bis-(*p*-nitrophenylsulfonyl)-3-methylthiazolium-2-sulfinamidinat (**22d**). Aus **20** und **1d** 1:3 nach AA4, 10–15°C, 3 h; Ausb. 74%, Zers.—P. 138°C.—IR (KBr): $\nu = 1520$ (NO_2), 1290, 1140, 1080 (SO_2), 1000, 980, 950 (CSN_2) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 4.18$ (s, 3H, NCH_3), 7.72 (d, $J = 9$ Hz, 4H, Benzo-H), 8.06 (d, $J = 9$ Hz, 4H, Benzo-H), 8.45 (d, $J = 5$ Hz, 1H, Thiazol-5-H), 8.57 (d, 5 Hz, 1H, Thiazol-4-H).— $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}_4$ (531.6): Ber.: C, 36.15; H, 2.47; N, 13.17; S, 24.13. Gef.: C, 35.97; H, 2.84; N, 13.66; S, 23.98.

N,N'-Bis-(*p*-chlorphenylsulfonyl)-3-methylthiazolium-2-sulfinamidinat (**22e**). Aus **20** und **1e** 1:3 nach AA4, 15–20°C, 1 h; Ausb. 72%, Zers.—P. 146°C.—IR (KBr): $\nu = 1300$, 1290, 1270, 1140, 1080 (SO_2), 995, 980, 950 (CSN_2) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 4.19$ (s, 3H, NCH_3), 7.38 (d, $J = 9$ Hz, 4H, Benzo-H), 7.52 (d, $J = 9$ Hz, 4H, Benzo-H), 8.45 (d, $J = 5$ Hz, 1H, Thiazol-5-H), 8.58 (d, $J = 5$ Hz, 1H, Thiazol-4-H).— $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_4$ (510.5): Ber.: C, 37.65; H, 2.56; Cl, 13.89; N, 8.23; S, 25.13. Gef.: C, 37.63; H, 2.70; Cl, 14.13; N, 8.22; S, 24.89.

N,N'-Bis-(*p*-tolylsulfonyl)-2-methylisothiazolium-3-sulfinamidinat (**26b**). Aus **24** und **1b** 1:2 nach AA4, 5–10°C, DC; Ausb. 78%, Zers.—P. 147°C.—IR (KBr): $\nu = 1307$, 1295, 1281, 1141, 1081 (SO_2), 991, 930 (CSN_2) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.33$ (s, 6H, CCH_3), 4.25 (s, 3H, NCH_3), 7.16 (d, $J = 9$ Hz, 4H, Benzo-H), 7.52 (d, $J = 9$ Hz, 4H, Benzo-H), 7.80 (d, $J = 6$ Hz, 1H, Isothiazol-4-H), 9.50 (d, $J = 6$ Hz, Isothiazol-5-H).— $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_4$ (469.3): Ber.: C, 46.04; H, 4.08; N, 8.95; S, 27.31. Gef.: C, 45.86; H, 4.38; N, 8.72; S, 26.82.

N,N'-Bis-(*p*-nitrophenylsulfonyl)-2-methylisothiazolium-3-sulfinamidinat (**26d**). Aus **24** und **1d** 1:3 nach AA4, 20°C, 3 h; Ausb. 79%, Zers.—P. 152–153°C.—IR (KBr): $\nu = 1520$ (NO_2), 1290, 1280, 1150, 1140, 1090, 1080 (SO_2), 1020, 1000, 945 (CSN_2) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 4.32$ (s, 3H, NCH_3), 7.78 (d, $J = 9$ Hz, 4H, Benzo-H), 7.83 (d, $J = 6$ Hz, 1H, Isothiazol-4-H), 8.12 (d, $J = 9$ Hz, 4H, Benzo-H), 9.45 (d, $J = 6$ Hz, 1H, Isothiazol-5-H).— $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}_4$ (531.6): Ber.: C, 36.15; H, 2.47; N, 13.17; S, 24.13. Gef.: C, 35.95; H, 2.65; N, 13.55; S, 23.70.

N,N'-Bis-(*p*-chlorphenylsulfonyl)-2-methylisothiazolium-3-sulfinamidinat (**26e**). Aus **24** und **1e** 1:3 nach AA4, 10 bis 15°C, 1 h; Ausb. 57%, Zers.—P. 105°C.—IR (KBr): $\nu = 1290, 1270, 1135, 1080$ (SO_2), 1010, 990, 960 (CSN_2) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 4.27$ (s, 3H, NCH_3), 7.38 (d, $J = 9$ Hz, 4H, Benzol-H), 7.54 (d, $J = 9$ Hz, 4H, Benzol-H), 7.82 (d, $J = 6$ Hz, 1H, Isothiazol-4-H), 9.45 (d, $J = 6$ Hz, 1H, Isothiazol-5-H).— $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_4$ (510.5): Ber.: C, 37.65; H, 2.56; Cl, 13.89; N, 8.23; S, 25.13. Gef.: C, 37.61; H, 2.67; Cl, 13.80; N, 8.13; S, 24.88.

N,N'-Bis-(*p*-tolylsulfonyl)-1-methyl-2,1-benzisothiazolium-3-sulfinamidinat (**33b**). Aus **31** und **1b** 1:2 nach AA4, 0°C, DC; Ausb. 32%, Zers.—P. 148°C.—IR (KBr): $\nu = 1310, 1300, 1280, 1140, 1083$ (SO_2), 980, 955, 915 (CSN_2) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.34$ (s, 6H, CCH_3), 4.40 (s, 3H, NCH_3), 7.04–8.20 (m, 12H, Benzol- und Benzo-H).— $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_4$ (519.7): Ber.: C, 50.85; H, 4.07; N, 8.09; S, 24.68. Gef.: C, 50.59; H, 3.71; N, 7.85; S, 24.23.

N,N'-Bis-(*p*-methoxyphenylsulfonyl)-1-methyl-2,1-benzisothiazolium-3-sulfinamidinat (**33c**). Aus **31** und **1c** 1:2 nach AA4, 10°C, DC; Ausb. 33%, Zers.—P. 140°C.—IR (KBr): $\nu = 1310, 1290, 1255, 1140, 1085$ (SO_2), 985, 960, 930 (CSN_2) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.80$ (s, 6H, OCH_3), 4.41 (s, 3H, NCH_3), 6.86 (d, $J = 9$ Hz, 4H, Benzol-H), 7.58–8.24 (m, 8H, Benzol- und Benzo-H).— $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_4$ (551.7): Ber.: C, 47.90; H, 3.84; N, 7.62; S, 23.25. Gef.: C, 47.73; H, 3.88; N, 7.56; S, 22.99.

N,N'-Bis-(*p*-nitrophenylsulfonyl)-1-methyl-2,1-benzisothiazolium-3-sulfinamidinat (**33d**). Aus **31** und **1d** 1:3 nach AA4, 10–15°C, 1 h; Ausb. 52%, Zers.—P. 159°C.—IR (KBr): $\nu = 1520$ (NO_2), 1300, 1145, 1080 (SO_2), 995, 955, 930 (CSN_2) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 4.50$ (s, 3H, NCH_3), 7.70–8.40 (m, 12H, Benzo- und Benzol-H).— $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_8\text{S}_4$ (581.6): Ber.: C, 41.30; H, 2.60; N, 12.04; S, 22.05. Gef.: C, 40.77; H, 2.69; N, 12.38; S, 21.82.

N,N'-Bis-(*p*-chlorphenylsulfonyl)-1-methyl-2,1-benzisothiazolium-3-sulfinamidinat (**33e**). Aus **31** und **1e** 1:3 nach AA4, 15–20°C, 2 h; Ausb. 65%, Zers.—P. 170°C.—IR (KBr): $\nu = 1300, 1140, 1080$ (SO_2), 980, 950, 920 (CSN_2) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 4.41$ (s, 3H, NCH_3), 7.38 (d, $J = 9$ Hz, 4H, Benzol-H), 7.57 (d, $J = 9$ Hz, 4H, Benzol-H), 7.48–8.20 (m, 4H, Benzo-H).— $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_4$ (560.5): Ber.: C, 42.86; H, 2.70; Cl, 12.65; N, 7.49; S, 22.88. Gef.: C, 42.95; H, 2.94; Cl, 12.62; N, 7.64; S, 22.71.

N-(3-Methyl-2,3-dihydrothiazol-2-yliden)-*p*-toluolsulfonamid (**23b**). Aus **21b** nach AA2, 155°C, Aufarbeitung nach b), EL Toluol/Essigester 1:1, Ausb. 3.7%, Schmp. 176°C.—IR (KBr): $\nu = 1285, 1145, 1090$ (SO_2) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.30$ (s, 3H, CCH_3), 3.45 (s, 3H, NCH_3), 6.80–7.85 (m, 6H, Benzol- und Thiazol-H).— $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (268.4): Ber.: C, 49.23; H, 4.51; N, 10.44; S, 23.90. Gef.: C, 49.41; H, 4.30; N, 10.48; S, 23.77.

N-(3-Methyl-2,3-dihydrothiazol-2-yliden)-*p*-methoxybenzolsulfonamid (**23c**). Aus einem Gemisch aus **21c** und **22c**, das aus **20** und **1c** nach AA3 erhalten wurde, nach AA2, 150°C, Aufarbeitung nach b), EL Essigester; Ausb. ca. 6%, Schmp. 204°C.—IR (KBr): $\nu = 1255, 1135, 1080$ (SO_2) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.51$ (s, 3H, NCH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 6.44 (d, $J = 5$ Hz, 1H, Thiazol-H), 6.72–7.07 (m, 3H, Benzol- und Thiazol-H), 7.95 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H).— $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (284.4): Ber.: C, 46.46; H, 4.25; N, 9.85; S, 22.55. Gef.: C, 46.19; H, 4.21; N, 9.73; S, 22.56.

N-(3-Methyl-2,3-dihydrothiazol-2-yliden)-*p*-nitrobenzolsulfonamid (**23d**). Aus **21d** nach AA6a), 140–150°C, 45 min, EL Toluol/Essigester 1:1; Ausb. 8.6%. Aus **21d** nach AA6b) in Xylol, 135°C, 1 h; Ausb. 10.7%. Aus **22d** nach AA6b) in Xylol, 135°C, 3 h; Ausb. 11.8%; Schmp. 210–211°C.—IR (KBr): $\nu = 1500$ – 1520 ($\text{C}=\text{N}$, NO_2), 1280, 1145, 1080 (SO_2) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.54$ (s, 3H, NCH_3), 6.55 (d, $J = 4$ Hz, 1H, Thiazol-5-H), 6.86 (d, $J = 4$ Hz, 1H, Thiazol-4-H), 8.14 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.30 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H).— $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ (299.3): Ber.: C, 40.13; H, 3.03; N, 14.04; S, 21.42. Gef.: C, 40.10; H, 3.09; N, 13.95; S, 21.45.

N-(3-Methyl-2,3-dihydrothiazol-2-yliden)-*p*-chlorbenzolsulfonamid (**23e**). Aus **21e** nach AA6b) in Xylol, 150°C, 1.5 h, EL Toluol/Essigester 1:1; Ausb. 66%, Schmp. 178°C.—IR (KBr): $\nu = 1500$ ($\text{C}=\text{N}$), 1290, 1140, 1080 (SO_2) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.53$ (s, 3H, NCH_3), 6.50 (d, $J = 4$ Hz, 1H, Thiazol-5-H), 6.83 (d, $J = 4$ Hz, 1H, Thiazol-4-H), 7.43 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.91 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H).— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.30$ (s, 3H, NCH_3), 6.92 (d, $J = 4$ Hz, 1H, Thiazol-5-H), 7.40 (d, $J = 4$ Hz, 1H, Thiazol-4-H), 7.58 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.81 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H).— $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (288.8): Ber.: C, 41.59; H, 3.14; Cl, 12.28; N, 9.70; S, 22.21. Gef.: C, 41.93; H, 3.23; Cl, 12.38; N, 9.60; S, 22.04.

N-(2-Methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-yliden)-*p*-toluolsulfonamid (**27b**). Aus **26b** nach AA6a), 170°C, 30 min, EL Toluol/Essigester 1:1; Ausb. 88%, Schmp. 165°C.—IR (KBr): $\nu = 1525$ ($\text{C}=\text{N}$), 1270, 1145, 1082 (SO_2) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.39$ (s, 3H, CCH_3), 3.53 (s, 3H, NCH_3), 7.27 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.34 (d, $J = 6$ Hz, 1H, Isothiazol-4-H), 7.91 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.35 (d, $J =$

6 Hz, 1H, Isothiazol-5-H.— $C_{11}H_{12}N_2O_2S_2$ (268.4): Ber.: C, 49.23; H, 4.51; N, 10.44; S, 23.90; Gef.: C, 49.14; H, 4.58; N, 10.39; S, 23.90.

N-(2-Methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-yliden)-*p*-methoxybenzolsulfonamid (27c). Aus 24 und 1c 1:4 nach AA5, 15°C, 5 h, EL Toluol/Essigester 1:1; Ausb. 58%, Schmp. 155°C.—IR (KBr): $\nu = 1545$ (C=N), 1250, 1152, 1082 (SO_2).— 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.53$ (s, 3H, NCH_3), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 6.96 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.34 (d, $J = 6$ Hz, 1H Isothiazol-4-H), 7.95 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.30 (d, $J = 6$ Hz, 1H, Isothiazol-5-H).— $C_{11}H_{12}N_2O_4S_2$ (284.4): Ber.: C, 46.46; H, 4.26; N, 9.85; S, 22.55. Gef.: C, 46.34; H, 4.40; N, 9.59; S, 22.30.

N-(2-Methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-yliden)-*p*-nitrobenzolsulfonamid (27d). Aus 26d nach AA6a, 160–165°C, 2 h, EL Toluol/Essigester 1:1; Ausb. 54%, Schmp. 199°C.—IR (KBr): $\nu = 1520$ (C=N, NO_2), 1290, 1140, 1080 (SO_2) cm^{-1} .— 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.56$ (s, 3H, NCH_3), 7.42 (d, $J = 6$ Hz, 1H, Isothiazol-4-H), 8.13 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.24 (d, $J = 6$ Hz, 1H, Isothiazol-5-H), 8.30 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H).— $C_{10}H_9N_3O_4S_2$ (299.3): Ber.: C, 40.13; H, 3.03; N, 14.04; S, 21.42. Gef.: C, 40.19; H, 2.88; N, 13.96; S, 21.29.

N-(2-Methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-yliden)-*p*-chlorbenzolsulfonamid (27e). Aus 26e nach AA6a, 140–150°C, 3 h, EL Toluol/Essigester 1:1; Ausb. 52%, Schmp. 171°C.—IR (KBr): $\nu = 1520$ (C=N), 1260, 1140, 1080 (SO_2) cm^{-1} .— 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.54$ (s, 3H, NCH_3), 7.35 (d, $J = 6$ Hz, 1H, Isothiazol-4-H), 7.42 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.99 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.22 (d, $J = 6$ Hz, 1H, Isothiazol-5-H).— $C_{10}H_9ClN_2O_2S_2$ (288.8): Ber.: C, 41.59; H, 3.14; Cl, 12.28; N, 9.70; S, 22.21. Gef.: C, 41.75; H, 3.03; Cl, 12.12; N, 9.70; S, 22.26.

N-(3-Methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden)-*p*-toluolsulfonamid (30b). Aus 28 und 1b 1:1 nach AA3, 20°C, 5 h, SC: EL Toluol/Essigester 3:1, Ausb. 8.3% 30b und 24% 29b; 30b Schmp. 202°C.—IR (KBr): $\nu = 1290, 1145, 1080$ (SO_2) cm^{-1} .— 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.38$ (s, 3H, CCH_3), 3.63 (s, 3H, NCH_3), 6.98–8.05 (m, 8H, Benzo- und Benzol-H).— $C_{15}H_{14}N_2O_2S_2$ (318.4): Ber.: C, 56.59; H, 4.43; N, 8.80; S, 20.14. Gef.: C, 56.26; H, 4.20; N, 8.94; S, 20.38.

N-(3-Methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden)-*p*-methoxybenzolsulfonamid (30c). Aus 28 und 1c 1:1 nach AA3, –25°C, 5 h, SC: EL Toluol/Essigester 3:1, Ausb. 4.2% 30c und 36% 29c; 30c Schmp. 202°C.—IR (KBr): $\nu = 1290, 1145, 1090$ (SO_2) cm^{-1} .— 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.62$ (s, 3H, NCH_3), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 6.83–8.15 (m, 8H, Benzo- und Benzol-H).— $C_{15}H_{14}N_2O_3S_2$ (334.4): Ber.: C, 53.87; H, 4.22; N, 8.38; S, 19.18. Gef.: C, 53.75; H, 4.17; N, 8.48; S, 19.15.

N-(3-Methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden)-*p*-nitrobenzolsulfonamid (30d). Aus 29d nach AA6b, 110–120°C, 5 h, EL Toluol/Essigester 1:1, Ausb. 38%, Schmp. 241–242°C.—IR (KBr): $\nu = 1500$ (C=N), 1270, 1140, 1080 (SO_2) cm^{-1} .— 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.68$ (s, 3H, NCH_3), 7.28–7.48 (m, 3H, Benzo-H), 7.60 (d, $J = 8$ Hz, 1H, Benzo-H), 8.18 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.26 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H).— $C_{14}H_{11}N_3O_4S_2$ (349.4): Ber.: C, 48.13; H, 3.17; N, 12.03; S, 18.35. Gef.: C, 48.03; H, 3.21; N, 11.91; S, 18.51.

N-(3-Methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden)-*p*-chlorbenzolsulfonamid (30e). Aus 29e nach AA6b, 125°C, 5 h, EL Toluol/Essigester 1:1, Ausb. 44%, Schmp. 185–186°C.—IR (KBr): $\nu = 1500$ (C=N), 1300, 1240, 1070 (SO_2) cm^{-1} .— 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.65$ (s, 3H, NCH_3), 7.22–7.55 (m, 3H, Benzo-H), 7.43 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.62 (d, $J = 8$ Hz, 1H, Benzo-H), 7.94 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H).— $C_{14}H_{11}ClN_2O_2S_2$ (338.8): Ber.: C, 49.63; H, 3.27; Cl, 10.46; N, 8.27; S, 18.93. Gef.: C, 49.75; H, 3.51; Cl, 10.59; N, 8.38; S, 18.91.

N-(1-Methyl-1,3-dihydro-2,1-benzisothiazol-3-yliden)-*p*-toluolsulfonamid (34b). Aus 32b nach AA6a, 170°C, 30 min, EL Toluol/Essigester 2:1, Ausb. 41%; aus 31 und 1b 1:2 nach AA5, 0°C, 1 h, Ausb. 5.3%; Schmp. 186–187°C.—IR (KBr): $\nu = 1460$ (C=N), 1270, 1127, 1073 (SO_2) cm^{-1} .— 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.39$ (s, 3H, CCH_3), 3.60 (s, 3H, NCH_3), 6.88–8.18 (m, 8H, Benzo- und Benzol-H).— $C_{15}H_{14}N_2O_2S_2$ (318.4): Ber.: C, 56.58; H, 4.43; N, 8.80; S, 20.14. Gef.: C, 56.34; H, 4.62; N, 8.79; S, 20.06.

N-(1-Methyl-1,3-dihydro-2,1-benzisothiazol-3-yliden)-*p*-methoxybenzolsulfonamid (34c). Aus 32c nach AA6a, 160°C, 30 min, EL Toluol/Essigester 2:1, Ausb. 29%; aus 31 und 1c 1:2, nach AA5, 10°C, 1 h, EL Toluol/Essigester 2:1, Ausb. 11%; Schmp. 181°C.—IR (KBr): $\nu = 1455$ (C=N), 1260, 1132, 1083 (SO_2) cm^{-1} .— 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.59$ (s, 3H, NCH_3), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 6.78–8.20 (m, 8H, Benzo- und Benzol-H).— $C_{15}H_{14}N_2O_3S_2$ (334.4): Ber.: C, 53.87; H, 4.22; N, 8.38; S, 19.18. Gef.: C, 53.80; H, 4.39; N, 8.34; S, 19.26.

N-(1-Methyl-1,3-dihydro-2,1-benzisothiazol-3-yliden)-*p*-nitro-benzolsulfonamid (34d). Aus 33d nach AA6a, 170–180°C, 2 h, EL Toluol/Essigester 1:1, Ausb. 36%, Schmp. 210–211°C; aus 35c nach

Bestimmung des Zers.—P., DC-Identitätsnachweis.—IR (KBr): $\nu = 1525$ (NO₂), 1475 (C=N), 1290, 1140, 1080 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.67$ (s, 3H, NCH₃), 7.09 (t, $J = 8$ Hz, 1H, Benzo-H), 7.18 (d, $J = 8$ Hz, Benzo-H), 7.64 (t, $J = 8$ Hz, 1H, Benzo-H), 7.99 (d, $J = 8$ Hz, 1H, Benzo-H), 8.16 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.30 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H).—C₁₄H₁₁N₃O₄S₂ (349.4): Ber.: C, 48.13; H, 3.17; N, 12.03; S, 18.35. Gef.: C, 48.09; H, 3.39; N, 11.90; S, 18.35.

N-(1-Methyl-1,3-dihydro-2,1-benzisothiazol-3-yliden)-*p*-chlorbenzolsulfonamid (34e). Aus 32e nach AA6a), 170–180°C, 2 h, EL Toluol/Essigester 1:1, Ausb. 20%; Schmp. 197–198°C; aus 35e nach Bestimmung des Zers.—P., DC-Identitätsnachweis.—IR (KBr): $\nu = 1470$ (C=N), 1280, 1120, 1070 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.61$ (s, 3H, NCH₃), 7.05 (t, $J = 8$ Hz, 1H, Benzo-H), 7.15 (d, $J = 8$ Hz, 1H, Benzo-H), 7.42 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.61 (t, $J = 8$ Hz, 1H, Benzo-H), 7.91 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.98 (d, $J = 8$ Hz, 1H, Benzo-H).—C₁₄H₁₁ClN₂O₂S₂ (338.8): Ber.: C, 49.63; H, 3.27; Cl, 10.46; N, 8.27; S, 18.93. Gef.: C, 49.42; H, 3.26; Cl, 10.62; N, 8.15; S, 18.91.

N-(2-Methyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-yliden)-*p*-toluolsulfonamid (38b). Aus 36 und 1b 1:4 nach AA5, -5 bis 0°C, 1 h, EL Toluol/Essigester 2:1, Ausb. 6.5%; Schmp. 168–169°C.—IR (KBr): $\nu = 1510$ (C=N), 1255, 1138, 1020 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.42$ (s, 3H, CCH₃), 3.52 (s, 3H, NCH₃), 7.34 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.53–7.80 (m, 3H, Benzo-H), 8.06 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 9.13–9.40 (m, 1H, Benzo-H).—C₁₅H₁₄N₂O₂S₂ (318.4): Ber.: C, 56.58; H, 4.43; N, 8.80; S, 20.14. Gef.: C, 56.12; H, 4.56; N, 8.83; S, 20.10.

N-(2-Methyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-yliden)-*p*-methoxybenzolsulfonamid (38c). Aus 37c nach AA6a), 170°C, 30 min, EL Toluol/Essigester 2:1, Ausb. 82%; Schmp. 154°C.—IR (KBr): $\nu = 1525$ (C=N), 1255, 1135, 1085 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.65$ (s, 3H, NCH₃), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 7.06 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.25–7.85 (m, 3H, Benzo-H), 8.16 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 9.18–9.48 (m, 1H, Benzo-H).—C₁₅H₁₄N₂O₃S₂ (334.4): Ber.: C, 53.87; H, 4.22; N, 8.38; S, 19.18. Gef.: C, 53.46; H, 4.20; N, 7.98; S, 18.97.

N-(2-Methyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-yliden)-*p*-nitrobenzolsulfonamid (38d). Aus 37d nach AA6a), 120–130°C, 1 h, EL Toluol/Essigester 1:1, Ausb. 55%; Schmp. 214°C.—IR (KBr): $\nu = 1510$ (C=N), 1260, 1135, 1080 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.56$ (s, 3H, NCH₃), 7.53–7.80 (m, 3H, Benzo-H), 8.26 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.36 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 9.04 (d, $J = 8$ Hz, 1H, Benzo-H).—C₁₄H₁₁N₃O₄S₂ (349.4): Ber.: C, 48.13; H, 3.17; N, 12.03; S, 18.35. Gef.: C, 48.28; H, 3.14; N, 12.11; S, 18.30.

N-(2-Methyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-yliden)-*p*-chlorbenzolsulfonamid (38e). Aus 37e nach AA6a), 125°C, 4 h, EL Toluol/Essigester 1:1, Ausb. 55%; Schmp. 162°C.—IR (KBr): $\nu = 1510$ (C=N), 1270, 1135, 1080 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.54$ (s, 3H, NCH₃), 7.48 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.51–7.70 (m, 3H, Benzo-H), 8.03 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.10 (d, $J = 8$ Hz, 1H, Benzo-H).—C₁₄H₁₁ClN₂O₂S₂ (338.8): Ber.: C, 49.63; H, 3.27; Cl, 10.46; N, 8.27; S, 18.93. Gef.: C, 49.43; H, 3.43; Cl, 10.64; N, 8.30; S, 19.10.

N-(2-Methyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-yliden)-*p*-toluolsulfonamid (41b). Aus 39 und 1b nach AA5, 0°C, 7 h, EL Toluol/Essigester 2:1, Ausb. 10% aus 39 und 1b 1:1, 35% aus 39 und 1b 1:2, 40% aus 39 und 1b 1:4; Schmp. 157°C.—IR (KBr): $\nu = 1510$ (C=N), 1268, 1135, 1093 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.42$ (s, 3H, CCH₃), 5.06 (s, 2H, CH₂), 7.12–7.75 (m, 10H, Benzo- und Benzol-H), 8.02 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 9.22–9.49 (m, 1H, Benzo-H).—C₂₁H₁₈N₂O₂S₂ (394.5): Ber.: C, 63.93; H, 4.60; N, 7.10; S, 16.25. Gef.: C, 63.97; H, 4.96; N, 7.14; S, 16.33.

N-(2-Benzyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-yliden)-*p*-methoxybenzolsulfonamid (41c). Aus 39 und 1c nach AA5, -5 bis 0°C, 7 h, EL Toluol/Essigester 2:1, Ausb. 3.3% aus 39 und 1c 1:1, 30% aus 39 und 1c 1:4; Schmp. 155°C.—IR (KBr): $\nu = 1505$ (C=N), 1260, 1133, 1093 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.83$ (s, 3H, OCH₃), 5.03 (s, 2H, CH₂), 6.94 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.32 (m, 5H, Benzol-H), 7.42–7.67 (m, 3H, Benzo-H), 7.99 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 9.16–9.43 (m, 1H, Benzo-H).—C₂₁H₁₈N₂O₃S₂ (410.5): Ber.: C, 61.44; H, 4.42; N, 6.82; S, 15.62. Gef.: C, 61.38; H, 4.40; N, 6.83; S, 15.58.

N-(2-Benzyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-yliden)-*p*-nitrobenzolsulfonamid (41d). Aus 40d nach AA6a), 110°C, 4 h, EL Toluol/Essigester 1:1, Ausb. 54%; Schmp. 175°C.—IR (KBr): $\nu = 1520$ (C=N), 1275, 1140, 1090 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.16$ (s, 2H, CH₂), 7.39–7.80 (m, 8H, Benzo- und Benzol-H), 8.30–8.50 (m, 4H, Benzol-H), 9.10–9.50 (m, 1H, Benzo-H).—C₂₀H₁₅N₃O₄S₂ (425.5): Ber.: C, 56.46; H, 3.55; N, 9.86; S, 15.07. Gef.: C, 56.63; H, 3.82; N, 9.79; S, 15.01.

N-(2-Benzyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-yliden)-*p*-chlorbenzolsulfonamid (41e). Aus 40e nach AA6a), 110°C, 4 h, EL Toluol/Essigester 1:1, Ausb. 66%; Schmp. 196–197°C.—IR (KBr): $\nu = 1510$ (C=N), 1260, 1135, 1080 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.06$ (s, 2H, CH₂), 7.25–7.69 (m, 10H,

Benzo- und Benzol-H), 7.87 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 9.16 (d, $J = 8$ Hz, 1H, Benzo-H).— $C_{20}H_{15}ClN_2O_2S_2$ (414.9): Ber.: C, 57.89; H, 3.64; Cl, 8.55; N, 6.75; S, 15.46. Gef.: C, 57.99; H, 3.70; Cl, 8.65; N, 6.76; S, 15.54.

N-(2-Methyl-1,1-dioxo-2,3-dihydrobenzothiazol-3-yliden)-*p*-toluolsulfonamid (**43b**). Aus **42** und **1b** 1:3 nach AA5, 0–5°C, 7 h, EL Toluol/Essigester 1:2, Ausb. 48%; Schmp. 191°C.—IR (KBr): $\nu = 1590$ (C=N), 1325, 1310, 1190, 1150, 1090, 1055 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.50$ (s, 3H, CCH₃), 3.28 (s, 3H, NCH₃), 7.39 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.86–8.06 (m, 5H, Benzo- und Benzol-H), 9.00–9.14 (m, 1H, Benzo-H).— $C_{15}H_{14}N_2O_4S_2$ (350.6): Ber.: C, 51.39; H, 4.02; N, 7.99; S, 18.29. Gef.: C, 51.45; H, 4.11; N, 7.85; S, 18.25.

N-(2-Methyl-1,1-dioxo-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-yliden)-*p*-methoxybenzolsulfonamid (**43c**). Aus **42** und **1c** 1:3 nach AA5, 0–5°C, 5 h, EL Toluol/Essigester 1:2, Ausb. 34%; Schmp. 215°C.—IR (KBr): $\nu = 1630$ (C=N), 1320, 1295, 1180, 1145, 1090, 1060 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.26$ (s, 3H, NCH₃), 3.92 (s, 3H, OCH₃), 7.06 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.86–8.04 (m, 5H, Benzo- und Benzol-H), 9.02–9.12 (m, 1H, Benzo-H).— $C_{15}H_{14}N_2O_5S_2$ (366.6): Ber.: C, 49.15; H, 3.85; N, 7.64; S, 17.49. Gef.: C, 49.02; H, 3.82; N, 7.67; S, 17.57.

N-(2-Methyl-1,1-dioxo-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-yliden)-*p*-nitrobenzolsulfonamid (**43d**). Aus **42** und **1d** 1:3 nach AA5, 0–5°C, 6 h, EL Toluol/Essigester 1:2, Ausb. 67%; Schmp. 259°C.—IR (KBr): $\nu = 1595$, 1570, 1530 (C=N, NO₂), 1355, 1300, 1180, 1150, 1090, 1060 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.30$ (s, 3H, NCH₃), 7.90–8.06 (m, 3H, Benzo-H), 8.26 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.46 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.90–9.02 (m, 1H, Benzo-H).— $C_{14}H_{11}N_3O_6S_2$ (381.6): Ber.: C, 44.07; H, 2.90; N, 11.01; S, 16.81. Gef.: C, 43.96; H, 2.91; N, 11.05; S, 16.91.

N-(2-Methyl-1,1-dioxo-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol-3-yliden)-*p*-chlorbenzolsulfonamid (**43e**). Aus **42** und **1e** 1:3 nach AA5, 0–5°C, 5 h, EL Toluol/Essigester 1:2, Ausb. 59%; Schmp. 209°C.—IR (KBr): $\nu = 1620$ (C=N), 1340, 1300, 1185, 1150, 1090, 1060 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.31$ (s, 3H, NCH₃), 7.58 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.87–8.06 (m, 5H, Benzo- und Benzol-H), 8.96–9.08 (m, 1H, Benzo-H).— $C_{14}H_{11}ClN_2O_4S_2$ (370.8): Ber.: C, 45.35; H, 2.99; Cl, 9.56; N, 7.55; S, 17.29. Gef.: C, 45.14; H, 3.35; Cl, 9.75; N, 7.67; S, 17.45.

N-(*p*-Tolylsulfonyl)-1-methyl-2,1-benzisothiazolium-3-sulfonamidat (**35b**). Aus **32b** nach AA7, Ausb. 37%; Zers.—P. 237°C.—IR (KBr): $\nu = 1303$, 1280, 1139, 1082, 1075, 1051 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 2.30$ (s, 3H, CCH₃), 4.45 (s, 3H, NCH₃), 7.18 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.56 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.67–8.33 (m, 4H, Benzo-H).— $C_{13}H_{14}N_2O_4S_3$ (382.5): Ber.: C, 47.11; H, 3.69; N, 7.32; S, 25.15. Gef.: C, 47.07; H, 3.77; N, 7.30; S, 24.94.

N-(*p*-Methoxyphenylsulfonyl)-1-methyl-2,1-benzisothiazolium-3-sulfonamidat (**35c**). Aus **32c** nach AA7, Ausb. 30%; Zers.—P. 221–222°C.—IR (KBr): $\nu = 1296$, 1260, 1150, 1138, 1042, 1032 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 3.80$ (s, 3H, OCH₃), 4.46 (s, 3H, NCH₃), 6.90 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.63 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.73–8.34 (m, 4H, Benzo-H).— $C_{15}H_{14}N_2O_5S_3$ (398.5): Ber.: C, 45.21; H, 3.54; N, 7.03; S, 24.94. Gef.: C, 45.34; H, 3.60; N, 6.90; S, 24.18.

N-(*p*-Nitrophenylsulfonyl)-1-methyl-2,1-benzisothiazolium-3-sulfonamidat (**35d**). Aus **32d** nach AA7, Ausb. 65%; Zers.—P. 187°C.—IR (KBr): $\nu = 1520$ (NO₂), 1310, 1290, 1160, 1130, 1090, 1050, (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 4.42$ (s, 3H, NCH₃), 7.64–7.78 (m, 1H, Benzo-H), 7.88 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.00–8.14 (m, 3H, Benzo-H), 8.20 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H).—¹³C-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 37.62$ (NCH₃); 115.32, 122.47, 126.96, 128.25, 136.68, 148.77 (Benzo-C); 123.81, 127.68, 149.42, 154.46 (Benzol-C); 167.83 (C-3).— $C_{14}H_{11}N_3O_6S_3$ (413.5): Ber.: C, 40.67; H, 2.68; N, 10.16; S, 23.27. Gef.: C, 40.57; H, 2.77; N, 10.12; S, 23.11.

N-(*p*-Chlorphenylsulfonyl)-1-methyl-2,1-benzisothiazolium-3-sulfonamidat (**35e**). Aus **32e** nach AA7, Ausb. 66%; Zers.—P. 240–241°C.—IR (KBr): $\nu = 1300$, 1285, 1170, 1135, 1070, 1050 (SO₂) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 4.43$ (s, 3H, NCH₃), 7.45 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.65 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.68–7.90 (m, 1H, Benzo-H), 8.05–8.25 (m, 3H, Benzo-H).—¹³C-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 37.52$ (NCH₃); 115.25, 122.56, 126.99, 128.10, 136.65, 154.40 (Benzo-C); 128.04, 128.40, 136.08, 142.78 (Benzol-C); 168.35 (C-3).— $C_{14}H_{11}ClN_2O_4S_3$ (402.9): Ber.: C, 41.74; H, 2.75; Cl, 8.80; N, 6.95; S, 23.88. Gef.: C, 41.86; H, 2.76; Cl, 8.77; N, 6.98; S, 24.00.

DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. Garming für die NMR-Spektren und die Diskussion dazu.

LITERATUR

1. V. Mitteilung, F. Boberg, U. Kirchner und A. Garming, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **66**, 177–182 (1992).
2. F. Boberg, B. Bruchmann, G. Nink und A. Garming, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **44**, 267–284 (1990).
3. F. Boberg, G. Nink, B. Bruchmann und A. Garming, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **57**, 235–247 (1991).
4. J. A. Vigilio, M. Manowitz und E. Heilweil, US 4281136, 28. Juli 1981; *Chem. Abstr.*, **95**, P 2039370 (1981).
5. Siehe dazu Lit.² S. 275
6. Siehe dazu M. Frasch, S. Mono, H. Pritzkow und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.*, **126**, 273–275 (1993).
7. M. Hayashi, K. Yamauchi und M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1510 (1977).
8. A. Gutbier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **33**, 3359 (1900).
9. E. Campaigne, R. E. Cline und C. E. Kaslow, *J. Org. Chem.*, **15**, 600 (1950).
10. M. O. Kolosova und V. I. Stavroskaya, *Zh. Obshch. Khim.*, **33**, 2278 (1963).
11. S. N. Lewis, G. A. Miller, M. Hausmann und E. C. Szamborski, *J. Heterocycl. Chem.*, **8**, 571 (1971).
12. S. Sugai und K. Tomita, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 487 (1980).
13. L. Legrand und N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1170 (1969).
14. J. Faust und R. Mayer, *J. Prakt. Chem.*, **318**, 161 (1976).
15. E. W. McClelland, L. A. Warren und J. H. Jackson, *J. Chem. Soc.*, 1582 (1929); F. S. Fowkes und E. W. McClelland, *J. Chem. Soc.*, 187 (1941).
16. P. Meadow und A. B. Cavagnol, *J. Org. Chem.*, **16**, 1582 (1951).
17. R. W. Heintzelmann und D. Swern, *Synth. Comm.*, 738 (1976).
18. M. Hesse, H. Meier und B. Zeh, "Spektroskopische Methoden der organischen Chemie," 3. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1987, S. 39, 50.