

Reaktionen von Trichlormethansulfonylchlorid mit Stickstoffverbindungen

V. Sulfonylierung von Acylhydrazinen*

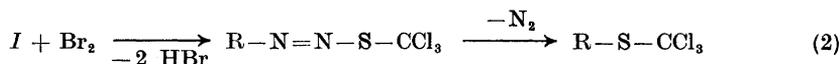
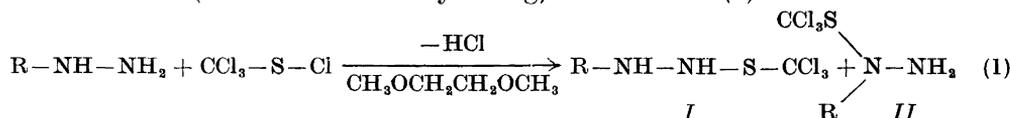
ALEXANDER SENNING

Chemisches Institut der Universität Aarhus, DK-8000 Århus C, Dänemark

Essigsäure-, Benzoesäure-, Methansulfonsäure- und Chlormethansulfonsäurehydrazid lassen sich mit CCl_3SCl am unsubstituierten Stickstoffatom sulfonylieren. Benzolsulfonsäurehydrazid wird in Konkurrenzreaktionen *N*- bzw. *N'*-sulfonyliert. Die Monokaliumsalze der *N,N'*-Diacylhydrazine lassen sich mit CCl_3SCl mono-*N*-sulfonylieren. *N*-Benzolsulfonyl-*N'*-acetylhydrazin wird in wässrigem alkalischem Milieu nur mono-*N*-sulfonyliert. *N,N'*-Dibenzoylhydrazin liefert mit CCl_3SCl und Triäthylamin in einer nichtradikalischen Reaktion *N*-(Trichlormethansulfonyl)-benzamid.

An Reaktionen des Trichlormethansulfonylchlorids^{4,5,8,13,15,16,19} mit acyclischen Hydrazinderivaten waren zu Beginn der vorliegenden Untersuchung Sulfonylierungen hochsubstituierter Acylhydrazine^{11,12,20} und -hydrazone^{2,3,9,10} in wässrigem Milieu und die undurchsichtige Ringschlussreaktion mit Thiosemicarbazid^{15,21} bekannt. Die unter extremen Bedingungen ablaufende Umsetzung von Säurehydraziden mit Dischwefeldichlorid⁶ ist wohl eher als Oxidationsreaktion als als *N*-Sulfonylierung aufzufassen.

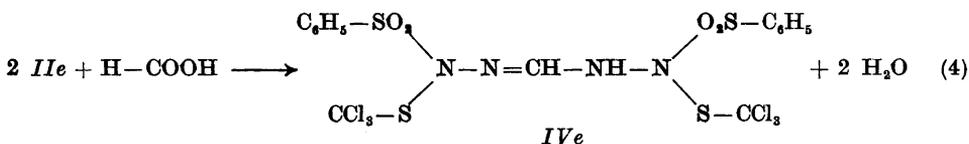
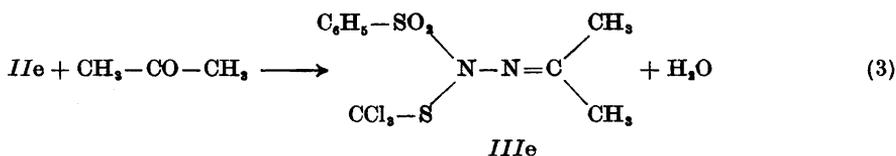
Unser Ziel war es, den Wert der vor kurzem für die Darstellung der *N*-(Trichlormethansulfonyl)-amide ausgearbeiteten Methode¹⁴ für die *N*-Sulfonylierung einfacher Säurehydrazide zu untersuchen sowie den Angriffsort der Substitution (*N*- bzw. *N'*-Sulfonylierung) festzustellen (1).



* IV. Mitteilung siehe Literaturzitat 18. III. Mitteilung siehe Literaturzitat 17.

Wie wir feststellen konnten, lassen sich Acethydrazid, Benzhydrazid, Methansulfonsäurehydrazid, Chlormethansulfonsäurehydrazid und Benzolsulfonsäurehydrazid unter diesen Bedingungen (Mengenverhältnis Hydrazid: $\text{CCl}_3\text{SO}_2 = 2:1$; 1,2-Dimethoxyäthan als Lösungsmittel) glatt *N*-sulfenylieren, nur muss man in einigen Fällen zur Vermeidung von Oxidationsreaktionen (Stickstoffentwicklung!) bei erheblich niedrigeren Temperaturen (etwa -30°) arbeiten. Die Feststellung, wie weit *N*- bzw. *N'*-Sulfenylderivate gebildet wurden, liess sich mangels geeigneter Vergleichssubstanzen nicht anhand der NMR-Spektren treffen. Die Strukturklärung gelang dagegen in klassischer Weise, indem man mit Aceton (Hydrazonbildung) auf die Anwesenheit von NH_2 -Gruppen prüfte. Der entsprechende Strukturbeweis für die *N'*-Sulfenylderivate nach (2) liess sich leider nicht führen, da bei der Behandlung mit Brom keine definierten Produkte erhalten wurden.

Es stellte sich heraus, dass mit Ausnahme des Benzolsulfonsäurehydrazids in allen Fällen lediglich *I* gebildet wurde. Beim Benzolsulfonsäurehydrazid wurden *I* und *II* in vergleichbaren Mengen erhalten. *IIe* liess sich im Gegensatz zu *Ie* mit Aceton ins Hydrazon *IIIe* (3) und mit Ameisensäure ins Formhydrazidin *IVe* (4) überführen.



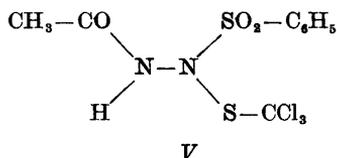
Mit *Ie* und Ameisensäure erhält man unter denselben Bedingungen lediglich Ammoniumbenzolsulfonat. Welche Gründe dafür ausschlaggebend sind, dass die *N*-Sulfenylierung gerade beim Benzolsulfonsäurehydrazid mit der *N'*-Sulfenylierung erfolgreich konkurrieren kann und bei den übrigen untersuchten Hydraziden nicht, ist schwer zu sagen. Sterische Effekte dürften wohl kaum eine Rolle spielen. Auch eine Untersuchung der Acidität der Iminogruppe⁷ gab kein klares Bild. Der pK_a -Wert liegt nämlich zwischen dem des Methansulfonsäurehydrazids und dem des Chlormethansulfonsäurehydrazids. Eine neuere Arbeit über die Acylierung von Alkylhydrazinen¹ gibt ebenfalls keine Aufschlüsse zu diesem Problem.

Die Verbindungen *I* sind verhältnismässig stabil und lassen sich unter Feuchtigkeitsausschluss monatelang unverändert aufbewahren. Weder *I* noch *II* liefern bei der Behandlung mit Base wohldefinierte Produkte.

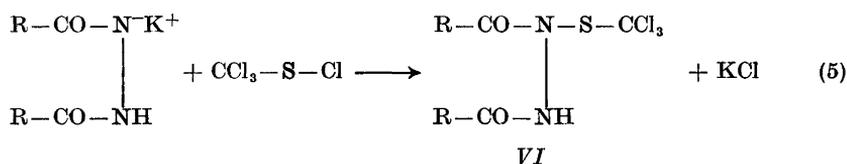
Formhydrazid und 4-Acetylaminobenzolsulfonsäurehydrazid liefern nach (1) weder *I* noch *II*, sondern schlecht definierte Öle. Auch *N'*-Phenylacethydrazid, *N*-Methylacethydrazid, *N',N'*-Dimethylformhydrazid, *N',N'*-Di-

methylacetylhydrazid, *N*-Methyl-*N*-formyl-*N'*-acetylhydrazin und Carbohydrazid lassen sich nicht nach (1) umsetzen. Entsprechendes gilt für folgende Hydrazone: Benzalhydrazon (Bildung von Benzalazin), Aceton-*N'*-methylhydrazon, (schlecht definiertes Öl), Aceton-*N'*-methansulfonylhydrazon (schlecht definiertes Öl) und Aceton-*N'*-benzolsulfonylhydrazon (schlecht definiertes Öl).

Daneben wurden auch Versuche zur *N*-Sulfonylierung in basischem wässrigem Milieu durchgeführt. Chlormethansulfonsäure-*N,N'*-dimethylhydrazid liefert unter diesen Bedingungen kein wohldefiniertes *N*-Trichlormethansulfonylderivat. Interessant sind die Verhältnisse bei der *N*-Sulfonylierung von *N,N'*-Diacylhydrazinen in basischem wässrigem Milieu. Behandelt man *N*-Acetyl-*N'*-benzolsulfonylhydrazin bei 0–5° mit 2 Mol wässrigem Natriumhydroxid und 2 Mol Trichlormethansulfonylchlorid, erhält man lediglich das Monosubstitutionsprodukt *V* in 39 % Ausbeute. Acetylierung von *Iie* mit Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur lieferte ebenfalls *V*, womit die Struktur bewiesen ist.

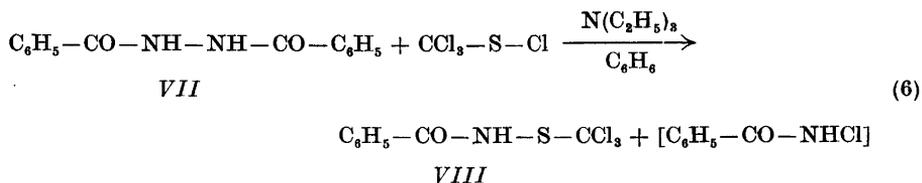


Umgekehrt erhält man bei der entsprechenden Behandlung symmetrischer Diacylhydrazine (wie z.B. *N,N'*-Diacetylhydrazin) mit 1 Mol Trichlormethansulfonylchlorid das *N,N'*-Disulfonylderivat neben unverändertem Ausgangsmaterial. Die Darstellung der Monosulfonylderivate gelang in schlechter Ausbeute über die Monokaliumsalze der *N,N'*-Diacylhydrazine (5).



Die Monosulfonylderivate *VI* sind wenig beständig und liefern bei der Behandlung mit Base keine wohldefinierten Cyclisierungsprodukte.

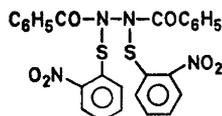
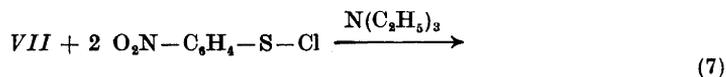
Einen unerwarteten Verlauf nahm die Umsetzung des *N,N'*-Dibenzoylhydrazins *VII* mit Trichlormethansulfonylchlorid in Benzol in Gegenwart von Triäthylamin. Statt des erwarteten Hydrazinderivates isoliert man das Benzamidderivat *VIII*.



Der naheliegende Gedanke, dass es sich hier um eine Radikalreaktion handelt, liess sich entkräften. *VII* liefert in siedendem Benzol keine Radikalkonzentration, die über der ESR-Nachweisgrenze liegt. Der Triäthylaminzusatz ist nicht entbehrlich, weder Dibenzoylperoxid noch UV-Licht katalysieren die Reaktion. Da sich das nach (6) postulierte *N*-Chlorbenzamid nicht nachweisen liess, wurde *N*-Chlorbenzamid in einem Kontrollversuch mit Triäthylamin in Benzol umgesetzt. Das *N*-Chlorbenzamid wurde quantitativ verbraucht und unter den Produkten liessen sich Triäthylammoniumchlorid, Benzamid und *N*-Phenyl-*N'*-benzoylharnstoff identifizieren. Phenylisocyanat, das im allgemeinen bei der Einwirkung von Basen auf *N*-Chlorbenzamid entsteht (Hofmannscher Abbau), liess sich nicht nachweisen. Unter den vorliegenden Bedingungen scheint es mit Benzamid weiter zum *N*-Phenyl-*N'*-benzoylharnstoff zu reagieren.

Die unsymmetrischen Verbindungen *N*-Benzoyl-*N'*-(4-methoxybenzoyl)-hydrazin, *N*-Benzoyl-*N'*-(4-nitrobenzoyl)-hydrazin und *N*-Benzoyl-*N'*-benzolsulfonylharnstoff reagieren mit Trichlormethansulfenylchlorid nicht analog *VII*. Bei den entsprechenden Umsetzungen wird im wesentlichen nur unumgesetztes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Bei der Reaktion zwischen *VII* und *o*-Nitrobenzolsulfenylchlorid findet keine Spaltung der Stickstoff-Stickstoffbindung, sondern nur eine Bissulfenylierung statt (7).



IX

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich mit Trichlormethansulfenylchlorid und Hydraziden ebenso wie mit Amiden unter überraschend milden Bedingungen *N*-Sulfenylierungen durchführen lassen.

Die hier beschriebenen Verbindungen zeigen keine nennenswerten biologischen, insbesondere pesticiden, Wirkungen.

Ich danke dem Institutsvorstand, Herrn Professor Dr. Hakon Lund, für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Deutschland) bin ich für Chemikalienspenden und biologische Untersuchungen zu Dank verpflichtet. Fräulein Tove Willum Jensen nahm mit Geschick und Interesse an der Ausführung der Versuche teil.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Alle Verbindungen hatten IR- und NMR-Spektren, die im Einklang mit den angegebenen Strukturen waren.

Die verwendeten Ausgangsverbindungen waren bis auf die zwei folgenden Literaturpräparate.

Chlormethansulfonsäurehydrazid. Eine Lösung von 119,2 g (0,8 Mol) Chlormethansulfonylchlorid in 800 ml trockenem Äther wurde bei -78° unter Rühren tropfenweise mit 51,2 g (1,6 Mol) wasserfreiem Hydrazin versetzt. Man rührte noch weitere 3,5 Stunden bei -78° und liess dann über Nacht die Temperatur auf 0° steigen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und schnell mit 50 ml kaltem Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man 39,8 g (34 %) Rohprodukt vom Schmelzpunkt $71-76^{\circ}$. Eine analysenreine Probe schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol zwischen $76,5^{\circ}$ und 78° . (Gef. C 8,36; H 3,50; Cl 24,15; N 19,25. Ber. für $\text{CH}_5\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$: C 8,31; H 3,49; Cl 24,53; N 19,37).

Chlormethansulfonsäure-N',N'-dimethylhydrazid. 37,3 g (0,25 Mol) Chlormethansulfonylchlorid wurde in 250 ml trockenem Äther gelöst und unter Rühren und Kühlen auf -40° bis -30° mit 30,0 g (0,5 Mol) *N,N*-Dimethylhydrazin versetzt. Danach wurde noch 1 Stunde bei -30° bis -20° gerührt und anschliessend filtriert. Nach Abddestillieren des Äthers hinterblieb ein Rückstand, der aus kaltem Äther (-78°) umkristallisiert wurde. Man erhielt 33,7 g (78 %) Rohprodukt vom Schmelzpunkt $42-47^{\circ}$. Eine analysenreine Probe schmolz bei $44-47,5^{\circ}$. (Gef. C 20,68; H 5,36; Cl 20,12. Ber. für $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$: C 20,87; H 5,26; Cl 20,53).

N-Acetyl-N'-trichlormethansulfenylhydrazin Ia. 29,6 g (0,4 Mol) Acethydrazid wurden in 200 ml 1,2-Dimethoxyäthan aufgeschlemmt und bei -30° unter Rühren mit 22 ml (0,2 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid versetzt, wobei eine schwache Gasentwicklung zu beobachten war. Nach weiteren 6 Stunden Rührens bei -30° bis -20° liess man die Temperatur über Nacht auf 0° steigen. Man filtrierte vom ausgefallenen Hydrazidhydrochlorid ab und engte das Filtrat ein. Der Rückstand lieferte nach Umkristallisieren aus Äther und Benzin 23,9 g (53 %) Rohprodukt vom Schmelzpunkt $97-100^{\circ}$ (Zers.). Eine analysenreine Probe schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther und Benzin zwischen 99° und 100° . (Gef. C 16,27; H 2,21; Cl 47,84; N 12,59; S 14,37. Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OS}$: C 16,12; H 2,26; Cl 47,59; N 12,53; S 14,34).

N-Benzoyl-N'-trichlormethansulfenylhydrazin Ib. 54,4 g (0,4 Mol) Benzhydrazid wurden in 400 ml 1,2-Dimethoxyäthan aufgeschlemmt und unter Kühlung im Wasserbad und Rühren wurden 22 ml (0,2 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid zugetropft. Nach weiteren 6 Stunden Rührens und Stehenlassen über Nacht wurde der Niederschlag, der aus Hydrazidhydrochlorid und 1,1 g *N,N'*-Dibenzoylhydrazin bestand, abfiltriert und das Filtrat eingengt. Nach Digerieren mit Wasser und Chloroform, wobei weitere 0,8 g *N,N'*-Dibenzoylhydrazin als unlöslicher Rückstand erhalten wurden, erhielt man aus der Chloroformphase 29,9 g (52 %) Roh-*Ib*, F: $95-105^{\circ}$ (Zers.). Nach Umkristallisieren aus Benzin/Äther und Umfällen mit Äther und Petroläther schmolz die analysenreine Verbindung zwischen 103° und 105° (Zers.). (Gef. C 34,34; H 2,50; Cl 37,82; S 11,37. Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OS}$: C 33,64; H 2,47; Cl 37,24; S 11,23).

N-Methansulfonyl-N'-trichlormethansulfenylhydrazin Ic. 44,0 g (0,4 Mol) Methansulfonsäurehydrazid wurden in 100 ml 1,2-Dimethoxyäthan aufgeschlemmt und unter Kühlung im Wasserbad und Rühren wurden 22 ml (0,2 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid zugetropft. Nach weiteren 7 Stunden Rührens bei Zimmertemperatur und Stehenlassen über Nacht wurde das Hydrazidchlorid abfiltriert und das Filtrat eingengt. Nach Digerieren mit Wasser und Äther wurden aus der Ätherphase 7,6 g (15 %) Roh-*Ic* erhalten, F: $98-104^{\circ}$ (Zers.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin/Äthylacetat schmolz eine analysenreine Probe zwischen 107° und 110° (Zers.). (Gef. C 9,11; H 1,89; N 10,67. Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C 9,25; H 1,94; N 10,79).

N-Chlormethansulfonyl-N'-trichlormethansulfenylhydrazin Id. 29,0 g (0,2 Mol) Chlormethansulfonsäurehydrazid wurden in 200 ml 1,2-Dimethoxyäthan aufgeschlemmt, und unter Kühlung auf -40° und Rühren wurden 11 ml (0,1 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid zugetropft. Nach weiteren 7 Stunden Rührens bei -40° und Stehenlassen über Nacht bei 0° wurde das Hydrazidchlorid abfiltriert und das Filtrat eingengt. Beim Digerieren mit Wasser kristallisierte der Rückstand und wurde mit Chloroform aufgenommen. Aus der Chloroformphase wurden 15,8 g (54 %) Roh-*Id* erhalten, F: $100-106^{\circ}$ (Zers.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther schmolz eine analysenreine Probe zwischen 104° und 107° (Zers.). (Gef. C 8,15; H 1,50; Cl 47,91; N 9,67. Ber. für $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C 8,17; H 1,37; Cl 48,24; N 9,53).

N-Benzolsulfonyl-N'-trichlormethansulfenylhydrazin Ie und *N-Benzolsulfonyl-N-trichlormethansulfenylhydrazin IIf.* 17,2 g (0,1 Mol) Benzolsulfonsäurehydrazid wurden in 100 ml 1,2-Dimethoxyäthan gelöst und unter Kühlung auf -30° und Rühren wurden

5,5 ml (0,05 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid im Laufe von 30 Min. zugesetzt. Nach weiteren 6 Stunden Rührens bei -30° und Stehenlassen über Nacht wurden 12,0 g einer Fällung abfiltriert, die neben wasserlöslichem Hydrazidchlorid 0,3 g *Iie* (F: $115-117^{\circ}$) enthielt. Aus dem Filtrat wurde nach Abziehen des 1,2-Dimethoxyäthans ein fester Rückstand erhalten, der mit Wasser digeriert und aus Äther und Acetonitril umkristallisiert wurde. Um eine Ausfällung zu erreichen, musste auf -78° abgekühlt werden. Es wurden insgesamt 9,0 g (56 %) *Iie* vom Schmelzpunkt $115-117^{\circ}$ (Zers.) erhalten. (Gef. C 26,12; H 2,16; Cl 35,65; N 9,07. Ber. für $C_7H_7Cl_3N_4O_2S_2$: C 26,14; H 2,19; Cl 33,07; N 8,71). Aus der Mutterlauge wurde ein fester Rückstand erhalten, der nach Umfällen aus Äther und Petroläther 4,4 g (27 %) *Ie* vom Schmelzpunkt $115-116^{\circ}$ (Zers.) lieferte. (Gef. C 26,55; H 2,25; Cl 34,75; N 8,55; S 20,88. Ber. für $C_7H_7Cl_3N_4O_2S_2$: C 26,14; H 2,19; Cl 33,07; N 8,71; S 19,94).

N'-Benzolsulfonyl-*N'*-trichlormethansulfenylacetonylhydrazon *IIIe*. 2 g (0,0062 Mol) *Iie* wurden 1 Stunde mit 50 ml Aceton am Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde eingeeengt, erneut mit 50 ml Aceton versetzt und 1 Stunde am Rückfluss gekocht und diese Behandlung noch einmal wiederholt. Danach wurde eingeeengt und aus Benzin umkristallisiert. Man erhielt 1,6 g (71 %) *IIIe* vom Schmelzpunkt $79-83^{\circ}$. Eine analysenreine Probe schmolz zwischen 79° und $81,5^{\circ}$. (Gef. C 32,75; H 3,10; N 7,85. Ber. für $C_{10}H_{11}Cl_3N_4O_2S_2$: C 33,20; H 3,07; N 7,75).

N'-*N'*-Dibenzolsulfonyl-*N'*,*N'*-bis-(trichlormethansulfenyl)-formhydrazidin *IVe*. 2 g (0,0062 Mol) *Iie* wurden mit 10 ml 98 % Ameisensäure über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei eine homogene Lösung entstand. Die Lösung wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur eingedampft und der feste Rückstand aus Äther umkristallisiert. Man erhielt 1,64 g (98 %) *IVe* vom Schmelzpunkt 115° bis 125° . Eine analysenreine Probe schmolz nach Umkristallisieren aus Äther und Extraktion mit Benzin im Soxhletapparat bei $126-128,5^{\circ}$. (Gef. C 28,05; H 2,10; N 8,00. Ber. für $C_{15}H_{13}Cl_3N_4O_4S_4$: C 27,58; H 1,85; N 8,58).

N-Benzolsulfonyl-*N*-trichlormethansulfenyl-*N'*-acetylhydrazin *V*. Methode A: 19,3 g (0,09 Mol) *N*-Benzolsulfonyl-*N'*-acetylhydrazin und 7,2 g (0,18 Mol) NaOH wurden in 300 ml Wasser gelöst und unter Rühren bei $0-5^{\circ}$ mit 19,8 ml (0,18 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid versetzt. Das ausgefallene *V* wurde nach weiteren 30 Min. Rührens abfiltriert und aus Äthylacetat umkristallisiert. Ausbeute 12,9 g (39 %), F: $170-176^{\circ}$. Eine analysenreine Probe schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthylacetat zwischen $176,5^{\circ}$ und 179° . (Gef. C 29,60; H 2,45; N 7,65. Ber. für $C_9H_9Cl_3N_2O_3S_2$: C 29,72; H 2,50; N 7,70).

Methode B: 1,0 g (0,003 Mol) *Iie* wurden mit 10 ml Essigsäureanhydrid übergossen und bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit kaltem Wasser behandelt, wobei 0,8 g (73 %) rohes *V* ausfielen. Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Acetonitril $176-180^{\circ}$.

N,N'-Diacetyl-*N*-trichlormethansulfenylhydrazin *VIa*. 23,6 g (0,2 Mol) *N,N'*-Diacetylhydrazin in 250 ml Pyridin wurden auf 0° abgekühlt und unter Rühren mit einer aus 11,2 g (0,2 Mol) KOH, 10 ml Wasser und 80 ml Äthanol bereiteten Lösung versetzt. Nach einer weiteren Stunde Rührens bei 0° wurde das ausgefallene Monokaliumsalz abfiltriert und mit Äther gewaschen. 15,4 g (0,1 Mol) des Monokaliumsalzes wurden in 200 ml trockenem Benzol aufgeschlemmt und unter Rühren mit 11 ml (0,1 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid versetzt. Nach weiteren 2 Stunden Rührens wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand schmolz nach Umkristallisieren aus Acetonitril zwischen 92° und 110° . Eine Probe wurde in Chloroform gelöst und an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert. Es wurden 10 Fraktionen von je 10 ml aufgefangen, von denen Nr. 2 *N,N'*-Diacetyl-*N,N'*-bis-(trichlormethansulfenyl)-hydrazin²⁰ (F: $103-105,5^{\circ}$, aus Acetonitril) enthielt und Nr. 4 rohes *VIa*, F: $113-118^{\circ}$. Eine analysenreine Probe schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol zwischen 119° und 121° . (Gef. C 22,49; H 2,60. Ber. für $C_9H_9Cl_3N_2O_2S$: C 22,62; H 2,66).

N-Trichlormethansulfenylphthalhydrazid *VIb*. 32,4 g (0,2 Mol) Phthalhydrazid in 250 ml Pyridin wurden bei 0° unter Rühren mit einer aus 11,2 g (0,2 Mol) KOH, 10 ml Wasser und 80 ml Äthanol bereiteten Lösung versetzt. Nach einer weiteren Stunde Rührens bei 0° wurde das Monokaliumsalz abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. 45 g (0,2 Mol) Monokaliumsalz wurden in 200 ml trockenem Benzol aufgeschlemmt und langsam unter Rühren mit 22 ml (0,2 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid versetzt. Nach weiteren 3 Stunden Rührens wurde filtriert und die Benzollösung im Vakuum

eingeeengt. Nach Umfällen mit Chloroform und Äther erhielt man 0,60 g (1 %) rohes *VIIb*, F: 209–212°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Acetonitril stieg der Schmelzpunkt auf 216–218,5°. (Gef. C 34,47; H 1,13. Ber. für $C_6H_5Cl_3N_2O_2S$: C 34,69; H 1,62).

N-(Trichlormethansulfenyl)-benzamid *VIII*. Ein Gemisch von 12,0 g (0,05 Mol) *VII*, 200 ml trockenem Benzol und 14 ml (0,1 Mol) Triäthylamin wurde unter Rühren langsam mit einer Lösung von 11 ml (0,1 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid in 100 ml trockenem Benzol versetzt (schwache Wärmeentwicklung). Nach einigen Stunden Rührens filtrierte man und engte das Filtrat im Vakuum ein. Nach Digerieren mit Acetonitril erhielt man 3,0 g (22 %) rohes *VIII*, F: 158–163°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Acetonitril schmolz eine analysenreine Probe bei 164,5–166°. (Gef. C 35,68; H 2,33; Cl 37,40; N 5,86; S 11,41. Ber. für $C_6H_5Cl_3NOS$: C 35,52; H 2,24; Cl 39,30; N 5,18; S 11,85). *VIII* liefert mit Benzamid in siedendem Tetrachloräthylen 5-Phenyl-1,3,4-oxathiazol-2-on.¹⁷

N,N'-Dibenzoyl-N,N'-bis-(2-nitrobenzolsulfenyl)-hydrazin *IX*. 6,0 g (0,025 Mol) *VII* wurden mit 100 ml trockenem Benzol und 7 ml (0,05 Mol) Triäthylamin aufgeschlemmt und unter Rühren mit einer Lösung von 9,45 g (0,05 Mol) 2-Nitrobenzolsulfenylchlorid in 50 ml trockenem Benzol versetzt. Nach weiteren 5 Stunden Rührens wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser digeriert. Nach Umkristallisieren aus Acetonitril erhielt man 3,9 g (28 %) rohes *IX*, F: 135–143° (Zers.). Eine analysenreine Probe schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Acetonitril bei 139–142° (Zers.). (Gef. C 57,42; H 3,32; N 10,28; S 11,74. Ber. für $C_{26}H_{18}N_4O_6S_2$: C 57,13; H 3,32; N 10,25; S 11,73). Aus der Benzolphase wurde ausserdem noch 1,0 g 2,2'-Dinitrodiphenyldisulfid isoliert.

LITERATUR

1. Dorn, H., Zubek, A. und Walter, K. *Ann.* **707** (1967) 100.
2. Cremllyn, R. J. W. *J. Chem. Soc.* **1963** 1329.
3. Cremllyn, R. J. W. *J. Chem. Soc.* **1965** 1132.
4. Drahowzal, F. A. *Chem. Org. Sulfur Compounds* **1** (1961) 361.
5. Hennart, C. *Bull. Soc. Chim. France* **1967** 4395.
6. Hope, P. und Wiles, L. A. *J. Chem. Soc.* **1964** 5837.
7. Kaae, S. und Senning, A. *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 2400.
8. Kharasch, N., Aryan, Z. S. und Havlik, A. J. *Quart. Rep. Sulfur Chem.* **1** (1966) 93.
9. Margot, A. und Gysin, H. (J. R. Geigy A.-G.), U.S. Pat. 2762740 (1956); *Chem. Abstr.* **51** (1957) 5120.
10. Margot, A. und Gysin, H. (J. R. Geigy A.-G.), U.S. Pat. 2762741 (1956); *Chem. Abstr.* **51** (1957) 5124.
11. E. Merck Chemische Fabrik (van Schoor, A., Lust, S., Jacobi, E. und Zima, O.), Deutsches Pat. 1032020 (1958); *Chem. Abstr.* **54** (1960) 16731.
12. Runge, F., El Hewehi, Z. und Hempel, D. *J. prakt. Chem.* **8** (1959) 1.
13. Senning, A. *Chem. Rev.* **65** (1965) 385.
14. Senning, A. *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 1567.
15. Senning, A. *Quart. Rep. Sulfur Chem.* **2** (1967) 319.
16. Senning, A. und Kaae, S. *Quart. Rep. Sulfur Chem.* **2** (1967) 1.
17. Senning, A. und Kelly, P. *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 1871.
18. Senning, A. und Rasmussen, J. S. *In Vorbereitung*.
19. Sosnovsky, G. *Chem. Rev.* **58** (1958) 509.
20. Shell Research Ltd. (Hackmann, J. T. und ten Haaken, P.), Brit. Pat. 861949 (1961); *Chem. Abstr.* **55** (1961) 17999.
21. Umezawa, S., Jap. Pat. 20255 (1965); *Chem. Abstr.* **63** (1965) 16359.

Eingegangen am 6. Juni 1969.