

Horst Böshagen, Herbert Feltkamp und Walter Geiger

## Über 1.2-Benzisothiazolin-thione-(3) und 3-Imino-3H-1.2-benzodithiole

Aus dem Pharmazeutisch-Wissenschaftlichen Laboratorium und dem Physikalischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Werk Wuppertal-Elberfeld

(Eingegangen am 31. Dezember 1966)

**N**-Substituierte 3-Chlor-1.2-benzisothiazoliumchloride (**1**) werden mit Thioessigsäure umgesetzt. Dabei erhält man im Falle der *N*-Aryl-Derivate 3-Arylimino-3H-1.2-benzodithiole (**3B**). Mit *N*-Alkyl-3-chlor-1.2-benzisothiazoliumchloriden werden dagegen abweichend von den bisherigen Vorstellungen 2-Alkyl-1.2-benzisothiazolin-thione-(3) (**3A**) erhalten. Diese Verbindungen stehen in Lösung und in der Schmelze im Gleichgewicht mit den isomeren 3-Alkylimino-3H-1.2-benzodithiolen (**3B**). Auch diese Isomeren konnten isoliert werden.

1.2-Benzisothiazolin-thione-(3) **3A** wurden bisher nur von *McClelland*<sup>1)</sup> beschrieben, der einige Vertreter dieser Substanzklasse durch Umsetzung von 3H-1.2-Benzodithiol-thion-(3) (**2**) mit primären Aminen gewinnen konnte. Die von der Herstellung her zunächst überraschende Strukturzuordnung folgte aus dem Befund, daß bei der Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat die entsprechenden 1.2-Benzisothiazolinon-(3)-1.1-dioxide **6** erhalten wurden. In einer späteren Arbeit<sup>2)</sup> postuliert *McClelland* in Lösung ein Gleichgewicht zwischen der 1.2-Benzisothiazolin-thion-(3)-Form **3A** und der 3-Imino-3H-1.2-benzodithiol-Form **3B**, da man nach den im Schema (S. 2436) angegebenen Reaktionswegen aus **3A** auch die Verbindungen **2**, **4** und **5** erhalten kann. In Ergänzung zu diesen Resultaten haben wir gefunden, daß man bei der schonenden oxydativen Entschwefelung von **3A** bzw. **3B** mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig<sup>3,4)</sup> *N*-substituierte 1.2-Benzisothiazolinone-(3) **7** erhält.

Alle diese Reaktionen lassen sich mit alkyl- oder arylsubstituiertem **3A** bzw. **3B** durchführen. *McClelland*<sup>1,2)</sup> hat demgemäß nicht zwischen diesen beiden Verbindungsklassen unterschieden. Auch die späteren Bearbeiter<sup>5,6)</sup> unterscheiden nicht zwischen den alkyl- und arylsubstituierten Verbindungen, sondern lehnen auf Grund von Untersuchungen an Aryl-Derivaten die *McClellandschen* Vorstellungen ab und fordern für beide Verbindungstypen die Struktur eines 3-Imino-3H-1.2-benzodithiol-Derivates.

1) *E. W. McClelland, L. A. Warren und J. H. Jackson, J. chem. Soc. [London] 1929, 1582.*

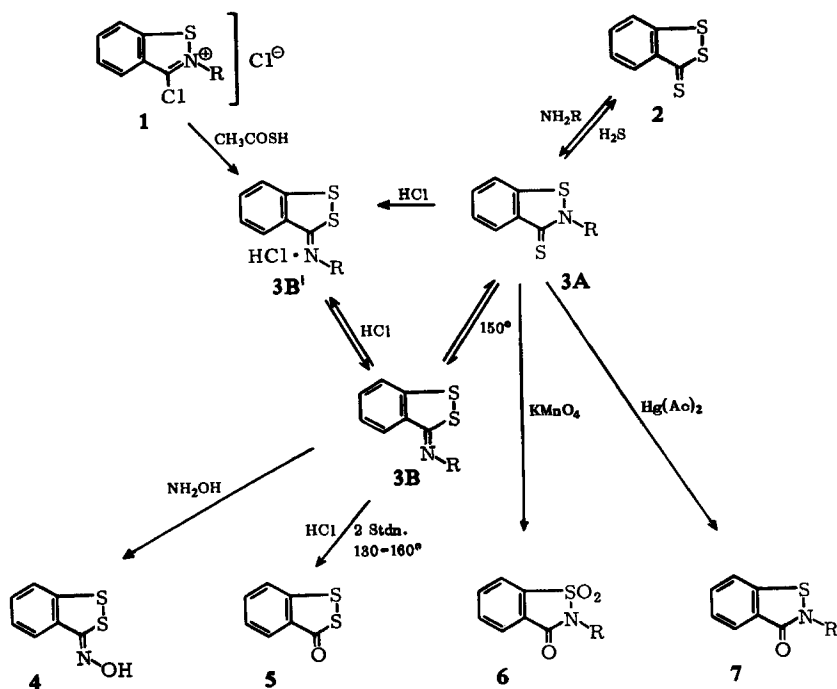
2) *E. W. McClelland und C. E. Salkeld, J. chem. Soc. [London] 1936, 1143.*

3) *B. Böttcher, Chem. Ber. 81, 376 (1948).*

4) *R. Mayer und J. Faust, Chem. Ber. 96, 2702 (1963).*

5) *Y. Mollier und N. Lozac'h, Bull. Soc. chim. France 1961, 614.*

6) *J. Faust und R. Mayer Z. Naturforsch. 20b, 712 (1965).*



Wir haben jedoch gefunden, daß sich die alkyl- und arylsubstituierten Verbindungen **3** unterschiedlich verhalten.

Bei der Umsetzung von 2-Alkyl(bzw. Aryl)-3-chlor-1,2-benzisothiazoliumchloriden<sup>6,7)</sup> **1** mit Thioessigsäure (s. auch l. c.<sup>6)</sup>) in Benzol erhält man die Hydrochloride **3B'**, aus denen Alkali oder Pyridin die Basen **3B** freisetzt. Diese Verbindungen sind im Falle der arylsubstituierten Derivate mit den bereits von *McClelland*<sup>1)</sup> auf anderem Wege hergestellten Verbindungen identisch. Bei den alkylsubstituierten Derivaten erhält man zunächst ölige Produkte **3B**, die langsam kristallisieren. Erst das Kristallisat **3A** ist dann mit den *McClellandschen* Verbindungen<sup>1)</sup> identisch.

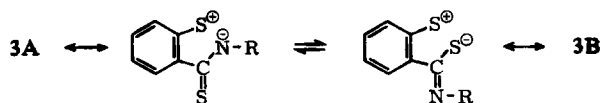
Für die alkylsubstituierten isomeren Verbindungen konnten wir jetzt das Vorliegen des Gleichgewichts  $\text{3A} \rightleftharpoons \text{3B}$  in Lösung und in der Schmelze NMR-spektroskopisch nachweisen. Die thermodynamisch stabilere Form ist stets **3A**. Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht bei einem Anteil von ungefähr 80% **3A**. Die Lage des Gleichgewichts ist weitgehend vom Lösungsmittel unabhängig. Die Differenz der freien Enthalpien der beiden Formen beträgt etwa 0.8 kcal/Mol. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung, ausgehend von reinem **3A** oder **3B**, ist stark vom Lösungsmittel abhängig. Während sich das Gleichgewicht in stark polaren Lösungsmitteln wie DMSO oder DMF innerhalb weniger Minuten einstellt, beträgt die Halbwertszeit der Einstellung in Chloroform oder Benzol mehr als ein Jahr.

Der Mechanismus dieser unter Umlagerung verlaufenden Gleichgewichtseinstellung läßt sich über eine polare Grenzstruktur formulieren, wie sie *U. Schmidt*<sup>8)</sup> für ähn-

<sup>7)</sup> H. Böhshagen, Chem. Ber. **99**, 2566 (1966).

<sup>8)</sup> U. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **635**, 109 (1960).

liche Systeme vorgeschlagen hat; über diese Vorstellung hinausgehend hat man daraus einen Übergangszustand anzunehmen, in dem die Ebenen des Benzolrings und der Gruppierung  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{S} \quad \ominus \quad \text{NR} \end{array}$  senkrecht aufeinander stehen. Anschließende Einebnung führt zu **3A** oder **3B**.



Zur Reindarstellung von **3B** läßt sich der große Unterschied in der Flüchtigkeit der Verbindungen **3A** und **3B** ausnutzen. Bei der Destillation geht fast reines **3B** über, und die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt rasch genug, um auch reines **3A** während der Destillation in **3B** zu überführen. Das so erhaltene **3B**, das bei den niederen Gliedern ( $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) in der Regel noch etwa 10% **3A** enthält, kann unter Umständen längere Zeit haltbar sein, manchmal setzt die Umlagerung aber sehr schnell wieder ein. Es hat den Anschein, als ob die Umlagerung um so rascher erfolgt, je reiner die Probe ist.

**3A** kann durch Umkristallisation leicht rein gewonnen werden und ist in kristallinem Zustand stabil.

Die arylsubstituierten Verbindungen **3** verhalten sich dagegen deutlich anders. Während ihre chemischen Reaktionen auf das Vorliegen desselben Gleichgewichtes schließen lassen, treten die Verbindungen selbst, wie aus den IR-spektroskopischen Befunden folgt<sup>9)</sup>, nur in der Form **3B** auf und lassen sich weder in ihrer Schmelze noch in Lösungen umlagern, zumindest konnte bisher kein spektroskopischer Nachweis für eine solche Umlagerung erbracht werden.

Die im Reaktionsschema angeführten chemischen Umsetzungen lassen für die beiden isomeren Verbindungen **3** nur eine 3-Imino-3*H*-1.2-benzodithiol- und eine 1.2-Benzisothiazolin-thion-(3)-Struktur zu. Die Zuordnung der beiden zur Diskussion stehenden Strukturen zu den Verbindungen **3A** und **3B** erfolgte mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie sowie der Gaschromatographie.

Alle alkylsubstituierten Verbindungen **3B** zeigen eine sehr intensive IR-Bande bei 1610–1620/cm, die der C=N-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Als Hydrochloride **3B'** zeigen sie diese Bande bei 1580/cm. Die Verbindungen **3A** weisen in diesem Wellenzahlbereich hingegen nur sehr schwache Banden des Benzolrings auf<sup>\*)</sup>. Damit muß den Verbindungen **3B** die Struktur von 3-Imino-3*H*-1.2-benzodithiol-Derivaten und den Verbindungen **3A** die von 1.2-Benzisothiazolin-thionen-(3) zukommen.

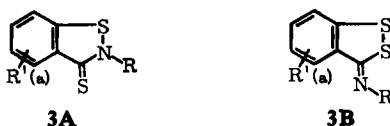
Die Richtigkeit dieser Zuordnungen beweisen die NMR-Spektren. Bei den alkylsubstituierten Verbindungen liefern die Isomerenpaare **3A** und **3B** unterschiedliche

<sup>\*)</sup> Einige Spektren sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., abgedruckt werden.

<sup>9)</sup> z. B. **3B**,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ; IR:  $\nu_{\text{C=N}}$  1580/cm (KBr).

Spektren, wobei sich, wie Tab. 1 zeigt, die dem Stickstoff benachbarten Protonen der Alkylgruppe in der Lage ihres Resonanzsignals überraschend stark unterscheiden. Die Signallage des Aromatenprotons in 4-Stellung ( $\tau$  4-H) ist bei den Verbindungen **3B** im Vergleich zu den Verbindungen **3A** um 0.3–0.4 ppm nach höherem Feld verschoben. Daß diese bei sehr niederem Feld liegenden Signale den Aromatenprotonen in 4-Stellung zuzuordnen sind, konnte durch Vergleich mit NMR-Spektren in 5- oder 7-Stellung substituierter Verbindungen bewiesen werden.

Tab. 1. Lage der NMR-Signale der isomeren Verbindungen **3A** und **3B** (Innerer Standard TMS,  $\tau = 10$  ppm)



Verbind.- Typ	R	R'	$\tau$ CH <sub>3</sub>	$\tau$ CH <sub>2</sub>	$\tau$ CH	$\tau$ 4-H (a)
<b>3A</b>	CH <sub>3</sub>	H	6.23 <sup>a)</sup>			1.72
<b>3B</b>	CH <sub>3</sub>	H	6.66 <sup>a)</sup>			2.05
<b>3A</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	8.58 <sup>a)</sup>	5.60		1.60
<b>3B</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	8.62 <sup>a)</sup>	6.60		2.00
<b>3B'</b> d)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	8.31 <sup>c)</sup>	6.19		
<b>3A</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-Cl	8.53 <sup>a)</sup>	5.60		1.78
<b>3B</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-Cl	8.60 <sup>a)</sup>	6.56		2.08
<b>3B</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7-CH <sub>3</sub>	8.60 <sup>b)</sup>	6.60		2.14
<b>3A</b>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	9.03 <sup>a)</sup>	5.68		1.63
<b>3B</b>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	9.00 <sup>a)</sup>	6.73		2.05
<b>3A</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	8.58 <sup>a)</sup>		4.28	1.68
<b>3B</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	8.72 <sup>b)</sup>		6.50	2.00
<b>3A</b>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	H	9.09 <sup>a)</sup>	5.65		1.60
<b>3B</b>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	H	9.08 <sup>b)</sup>	6.60		1.98

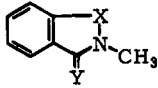
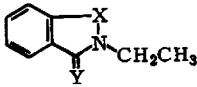
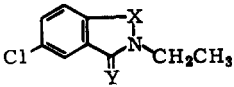
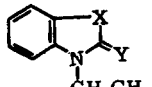
a) In CDCl<sub>3</sub>. b) In CCl<sub>4</sub>. c) In D<sub>2</sub>O. d) Gemeinsames Hydrochlorid von **3A** und **3B**.

In Tab. 2 sind als Vergleichsmaterial zu den 2-Alkyl-1,2-benzisothiazolinthionen NMR-Daten analoger Verbindungen, die durch wechselnden Austausch von S gegen O entstehen, zusammengestellt. Die durch diesen Austausch bedingten Verschiebungen der Alkylprotonen gestatten Inkremente  $\delta\tau$  festzulegen und nach der *Shoolery-Regel*<sup>10)</sup> die chemischen Verschiebungen der Alkylsignale der Verbindungen **3A** zu berechnen. Diese Werte sind, wie Tab. 2 zeigt, in recht guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Daß diese Berechnung für Nachbarprotonen heterocyclischer Systeme gestattet ist, zeigt ein Vergleich der Ergebnisse bei entsprechenden Benzthiazolderivaten (Tab. 2).

Die Hydrochloride **3B'** liefern für die dem Stickstoffatom benachbart stehenden Protonen Signale, welche zwischen den entsprechenden Signalen der Verbindungen **3A** und **3B** liegen (s. Tab. 1). Da die Protonierung des Stickstoffs eine Signalverschiebung nach tieferem Feld erwarten läßt, muß man in Übereinstimmung mit dem IR-Befund die Hydrochloride den Verbindungen **3B** zuordnen.

<sup>10)</sup> Technical Information Bulletin, Varian Ass., Palo Alto, Calif. 2, Nr. 3, 1959.

Tab. 2. Lage der NMR-Signale 3A analoger Verbindungen  
(Innerer Standard TMS,  $\tau = 10$  ppm)

Lit.	X	Y	$\tau$ CH <sub>3</sub>	$\delta\tau$ CH <sub>3</sub>	$\tau$ CH <sub>2</sub>	$\delta\tau$ CH <sub>2</sub>
						
11)	O	O	6.39a)	0		
12)	O	S	5.95a)	-0.44		
13)	S	O	6.61a)	+0.22		
1)	S	S	6.23a) [6.17c)]			
						
11)	O	O	8.67b)	0	5.93	0
12)	O	S	8.51a)	-0.16	5.40	-0.53
14)	S	O	8.72b)	+0.05	6.10	+0.17
1)	S	S	8.58a) [8.58c)]		5.60 [5.57c)]	
						
11)	O	O	8.64b)	0	5.94	0
12)	O	S	8.48a)	-0.16	5.37	-0.57
15)	S	O	8.63a)	-0.01	6.06	+0.12
	S	S	8.53a) [8.47c)]		5.60 [5.49c)]	
						
16)	O	O	8.69b)	0	6.20	0
17)	O	S	8.60a)	-0.09	5.74	-0.46
18)	S	O	8.77b)	+0.08	6.11	-0.09
19)	S	S	8.64a) [8.68c)]		5.54 [5.65c)]	

a) In CDCl<sub>3</sub>. b) In CCl<sub>4</sub>. c) Berechneter Wert.

Auch die gaschromatographischen Befunde können zur Stützung der getroffenen Zuordnung herangezogen werden. Die Analyse bekannter und in ihrer Struktur gesicherter Benzoxazole und Benzthiazole liefert auf zwei verschiedenen stationären Phasen für solche Verbindungen, die zwei S-Atome, davon eines als Thion-S besitzen,

11) Beschreibung der Darstellung: *H. Böshagen*, Chem. Ber. **100**, 954 (1967).

12) Publikation in Vorbereitung.

13) *E. W. McClelland* und *A. J. Gait*, J. chem. Soc. [London] **1926**, 923.14) *R. G. Bartlett* und *E. W. McClelland*, J. chem. Soc. [London] **1934**, 818.15) Darstellung analog *R. G. Bartlett* und *E. W. McClelland*<sup>14)</sup>; Schmp. 66° (Essigester, farbl. Prismen).16) *G. Bender*, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 2269, 2952 (1886).17) *P. Seidel*, J. prakt. Chem. [2] **42**, 449 (1890).18) *R. F. Hunter*, J. chem. Soc. [London] **1930**, 145.19) *A. J. Kiprianov* und *Z. N. Pazenko*, Zhur. obshchei. Khim. **19**, 1523 (1949), zit. nach C. A. **44**, 3488 c (1950).

somit den Verbindungen **3A** isomer und in ihrer Struktur ähnlich sind, erstaunlich hohe Retentionszeiten. Um die Werte besser vergleichen zu können, werden sie in Tab. 3 auf die Retentionszeit der entsprechenden schwefelfreien Verbindung bezogen, die gleich 1 gesetzt wird. Ermittelt man jetzt in der gleichen Weise die relativen Retentionszeiten von **3A** und den analogen Verbindungen, die durch wechselnden Austausch von S gegen O entstehen, so besitzen tatsächlich die Verbindungen **3A** die hohen Retentionszeiten, die erwartet werden müssen, wenn die bisherigen Zuordnungen zutreffen. Demgegenüber haben die Verbindungen **3B** erheblich kleinere Retentionszeiten (s. Tab. 3, eingeklammerte Werte), etwa entsprechend den Werten für die 2-Alkylmercapto-benzthiazole (s. Tab. 3, eingeklammerte Werte).

Tab. 3. Relative Retentionszeiten **3A** analoger Verbindungen

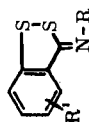
Lit.	R	R'	X	Y	$t_{rel}^{a)}$	$t_{rel}^{b)}$
16)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	O	O	1	1
17)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	O	S	2.6	3.4
18)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	S	O	2.0	1.6
19)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	S	S	5.3 (2.4) <sup>c)</sup>	6.0 (1.0) <sup>c)</sup>
19)	CH <sub>3</sub>	H	S	S	6.8 <sup>d)</sup> (2.6) <sup>d,e)</sup>	11.2 <sup>d)</sup> (1.4) <sup>d,e)</sup>
11)	CH <sub>3</sub>	H	O	O	1	1
12)	CH <sub>3</sub>	H	O	S	2.7	3.3
13)	CH <sub>3</sub>	H	S	O	2.5	3.0
1)	CH <sub>3</sub>	H	S	S	6.6 (3.5) <sup>f)</sup>	10.8 (1.6) <sup>f)</sup>
11)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	O	O	1	1
12)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	O	S	2.3	2.0
14)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	S	O	2.3	2.2
1)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	S	S	5.6 (3.0) <sup>f)</sup>	6.9 (1.0) <sup>f)</sup>
11)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-Cl	O	O	1	1
12)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-Cl	O	S	1.7	
15)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-Cl	S	O	1.6	2.7
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-Cl	S	S	6.3 (3.1) <sup>f)</sup>	8.3 (1.3) <sup>f)</sup>

a) Stationäre Phase: Silicon SE 30. b) Stationäre Phase: Diäthylenglycolsuccinat. c) Relative Retentionszeit von 2-Äthylmercapto-benzthiazol<sup>19)</sup>. d) Relative Retentionswerte bezogen auf 2-Methyl-1,2-benzisoxazol-(3)<sup>11)</sup>. e) Relative Retentionszeit von 2-Methylmercapto-benzthiazol<sup>19)</sup>. f) Relative Retentionszeit des isomeren 3-Alkylimino-3H-1,2-benzodithiols **3B**.

## Beschreibung der Versuche

*Allgemeines Verfahren zur Herstellung von 3-Alkylimino-3H-1,2-benzodithiolen (3B, R = Alkyl) und 2-Alkyl-1,2-benzisothiazolin-thionen-(3) (3A, R = Alkyl):* 0.1 Mol 3-Chlor-N-alkyl-1,2-benzisothiazoliumchlorid (**1**, R = Alkyl) (feingepulvert) suspendiert man in 250 ccm absol. Benzol und läßt 10.1 g (0.13 Mol) Thioessigsäure unter kräftigem Rühren langsam Zutropfen. Das Ausgangsmaterial löst sich auf, und es entsteht zunächst eine klare Lösung, aus der anschließend das Reaktionsprodukt auskristallisiert. Man rührt noch 2 Stdn. nach, saugt dann das Kristallisat ab, wäscht mit Benzol, trocknet und erhält so 50–80% d. Th. 3-Alkylimino-3H-1,2-benzodithiol-hydrochlorid (**3B'**, R = Alkyl) (s. Tab. 4).

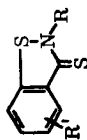
Tab. 4. Dargestellte 3-Alkylimino-3H-1.2-benzodithiole



3B

-3H-1.2-benzodithiol	R	R'	Schmp. (Sdp.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Umkrist. aus Aussehen	Analyseendaten			
						C	H	N	{ Ber. Gef.
3-Methylimino- Hydrochlorid	CH <sub>3</sub>	H	36° (0.01/91°) 255°	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub> (181.3) C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> NS <sub>2</sub> Cl (217.8)	Ligroin gelbl. Blättchen DMF gelbbgelbe Prismen	52.99 53.25 44.12 44.14	3.90 4.01 3.70 3.95	7.73 7.90 6.44 6.61	Cl ⊖ 16.28 16.28
3-Äthylimino- Hydrochlorid	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	(0.01/92°) 204°	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NS <sub>2</sub> (195.3) C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> NS <sub>2</sub> Cl (231.8)	Methanol gelbl. Prismen	55.34 56.50 46.63 46.66	4.65 5.02 4.34 4.46	7.17 7.08 6.04 6.00	S 32.83 30.96
3-Propylimino- Hydrochlorid	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	(0.01/113°) 166°	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub> (209.3) C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NS <sub>2</sub> Cl (245.8)	gelbes Öl Methanol gelbe Prismen	57.37 58.12 48.86 48.79	5.30 5.58 4.92 5.00	6.69 6.88 5.70 5.70	
3-Isopropylimino- Hydrochlorid	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	(0.01/89°) 199°	(C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub> ) (209.3) C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NS <sub>2</sub> Cl (245.8)	gelbes Öl Methanol gelbe Quader	57.37 57.25 48.86 48.51	5.30 5.36 4.92 5.07	6.69 6.56 5.70 5.66	
3-Butylimino- Hydrochlorid	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	(0.01/99°) 166°	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NS <sub>2</sub> (223.4) C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NS <sub>2</sub> Cl (259.9)	gelbes Öl Äthanol gelbe Blättchen	59.14 58.46 50.83 50.85	5.87 6.08 5.43 5.35	6.27 6.20 5.39 5.38	
3-(2-Chlor-äthylimino)- (Hydrochlorid)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	H	153°	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClNS <sub>2</sub> Cl (266.2)	DMF hellgelbe Quader	40.61 40.40	3.41 3.55	5.27 5.44	Cl ⊖ 13.32 13.18
6-Methoxy-3-äthylimino- (Hydrochlorid)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-OCH <sub>3</sub>	215°	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NOS <sub>2</sub> Cl (261.8)	Äthoxyäthanol gelbe Prismen	45.88 46.36	4.62 4.79	5.35 5.38	
3-Äthylimino-7-methyl- Hydrochlorid	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7-CH <sub>3</sub>	37° (0.01/93°) 237°	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub> (209.3) C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NS <sub>2</sub> Cl (245.8)	gelbe Prismen (gelbes Öl) Äthoxyäthanol hellgelbe Prismen	48.86 48.79	4.92 4.98	5.70 5.66	Cl ⊖ 14.42 14.69
3-(3-Methoxy-propylimino)- (Hydrochlorid)	[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	H	152°	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NOS <sub>2</sub> Cl (273.8)	Äthanol hellgelbe Prismen	47.91 48.13	5.11 5.41	5.08 6.16	Cl ⊖ 12.85 13.02
3-Cyclohexylimino- (Hydrochlorid)	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	192°	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NS <sub>2</sub> Cl (285.9)	Äthanol gelbl. Prismen	54.61 54.88	5.64 5.63	4.90 4.97	
5-Chlor-3-äthylimino- Hydrochlorid	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-Cl	122° (0.01/120°) <sup>a)</sup> 196°	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClNS <sub>2</sub> (229.8) C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClNS <sub>2</sub> Cl (266.3)	gelbes Kristallisat Äthanol konz. Salzsäure gelbe Prismen	54.61 54.88	5.64 5.63	4.90 4.97	
									5.28 5.10

a) Schnelle Umlagerung, Gemisch aus 3A und 3B.



3A

Tab. 5. Dargestellte 2-Alkyl-1,2-benzisothiazolin-thione-(3)

-1,2-benzisothiazolin-thion-(3)	R	R'	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Umkrist. aus Aussehen	Analysendaten C	H	N	Ber. (Gef.)
2-Methyl-	CH <sub>3</sub>	H	137° (Lit. <sup>1)</sup> : 138—139°	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub> (181.3 <sup>a</sup> )	Methanol gelbl. Blättchen	52.99	3.90	7.73	7.73
2-Äthyl-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	66° (Lit. <sup>1)</sup> : 63—64°	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NS <sub>2</sub> (195.3 <sup>b</sup> )	Methanol hellgelbe Prismen	55.34	4.65	7.17	7.17
2-Propyl-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	76°	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub> (209.3)	Methanol hellgelbe Prismen	57.37	5.30	6.69	6.69
2-Isopropyl-	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	63°	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub> (209.3)	Methanol gelbl. Blättchen	57.37	5.30	6.69	6.69
2-Butyl-	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	70°	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NS <sub>2</sub> (223.4)	Methanol hellgelbe Prismen	59.14	5.87	6.27	6.27
5-Chlor-2-äthyl-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-Cl	139°	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> ClNS <sub>2</sub> (229.8)	Äthanol hellgelbe Prismen	59.17	5.84	6.43	6.43
6-Methoxy-2-äthyl-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-OCH <sub>3</sub>	142°	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (225.3)	Äthanol fast farb. Prismen	47.04	3.51	6.10	5.95
2-Benzyl-	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	123° (Lit. <sup>1)</sup> : 122—123°	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub> (207.4)	Äthanol gelbl. Prismen	53.31	4.92	6.22	6.24
						53.26	4.85	6.24	
						65.32	4.31	5.44	5.64
						64.20	4.55	5.64	

a) Gef. Mol.-Gew. 185 (osmometr. in Aceton). b) Gef. Mol.-Gew. 202 (osmometr. in Aceton).



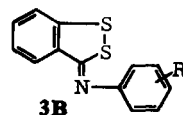
Zur Herstellung der 2-Alkyl-1.2-benzisothiazolin-thione-(3) (3A, R = Alkyl) wird das oben erhaltene Hydrochlorid in Wasser warm gelöst und die Lösung durch Zugabe von Natronlauge alkalisiert. Das zunächst anfallende gelbe Öl erstarrt langsam kristallin. Bei in Wasser schwerlöslichen Hydrochloriden wird die Verbindung in möglichst wenig Pyridin warm gelöst und anschließend durch Zugabe von Wasser die Base gefällt. Zusammenstellung der Verbindungen s. Tab. 5.

Zur Umwandlung in die 3-Alkylimino-3H-1.2-benzodithiole (3B, R = Alkyl) werden die 2-Alkyl-1.2-benzisothiazolin-thione-(3) im Quecksilbervakuum über eine kleine Vigreux-Kolonne destilliert, bei Raumtemperatur gelbe Öle. Die dargestellten Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Allgemeines Verfahren zur Herstellung von 3-Arylimino-3H-1.2-benzodithiolen (3B, R = Aryl): Die Darstellung der Hydrochloride erfolgt wie vorstehend bei den Alkyl-Derivaten beschrieben. Ausb. 50–80%.

Zur Herstellung der freien Base löst man das Hydrochlorid unter Erwärmen in möglichst wenig Pyridin und fällt anschließend mit Wasser die freie Base aus. Hergestellte Derivate s. Tab. 6.

Tab. 6. Dargestellte 3-Arylimino-3H-1.2-benzodithiole



-3H-1.2-benzodithiol	R	Schmp. (Sdp.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Umkrist. aus (Aussehen)	Analysendaten {Ber. Gef. Cl			
					C	H	N	
3-Phenylimino-	H	81° (Lit. <sup>1)</sup> : 77° (0,01/133°)	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NS <sub>2</sub> (243,3)	Äthanol (hellgelbe Prismen)	64,19 63,41	3,73 3,73	5,76 5,74	
Hydrochlorid		153°	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> NS <sub>2</sub> Cl (279,8)	DMF (hellgelbe Plättchen)	55,80 56,03	3,60 3,78	5,00 5,15	
3-[2-Chlorphenylimino]-	2-Cl	86°	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> ClNS <sub>2</sub> (277,8)	Äthanol			5,04 4,91	
3-[3-Chlorphenylimino]-	3-Cl	85°	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> ClNS <sub>2</sub> (277,8)	Äthanol (hellgelbe Nadelchen)	56,20 56,78	2,90 3,21	5,04 4,95	
3-[4-Chlorphenylimino]-	4-Cl	130°	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> ClNS <sub>2</sub> (277,8)	Dioxan (hellgelbe Prismen)	56,20 55,98	2,90 3,33	5,04 4,86	
3-[4-Fluorphenylimino]-	4-F	92°	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> FNS <sub>2</sub> (261,3)	Äthanol (hellgelbe Nadelchen)			5,37 5,37	
3-[o-Tolylimino]-	2-CH <sub>3</sub>	69°	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub> (257,4)	Äthanol (hellgelbe Prismen)			5,44 5,50	
3-[m-Tolylimino]-	3-CH <sub>3</sub>	(0,01/145°)	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub> (257,4)	gelbes Öl			5,45 5,44	
Hydrochlorid		163°	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> NS <sub>2</sub> Cl (293,9)	DMF (hellgelbe Plättchen)	57,21 57,44	4,11 4,25	4,76 5,11	12,06 12,33
3-[p-Tolylimino]-	4-CH <sub>3</sub>	67°	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub> (257,4)	Äthanol (dünne, seidige Näd.)	65,32 65,64	4,31 4,27	5,45 5,51	
3-[2,3-Dimethylphenylimino]-	2,3-CH <sub>3</sub>	106°	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NS <sub>2</sub> (271,4)	Äthanol (hellgelbe Nadelchen)			5,16 5,11	
3-[3-Methoxyphenylimino]-	3-OCH <sub>3</sub>	110°	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NOS <sub>2</sub> (273,4)	Äthanol (hellgelbe Prismen)	61,50 60,45	4,06 4,13	5,12 5,14	
3-[4-Methoxyphenylimino]-	4-OCH <sub>3</sub>	87°	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NOS <sub>2</sub> (273,4)	Äthanol (hellgelbe Prismen)			5,12 5,01	

*Oxydative Entschwefelung von 3-Phenylimino-3H-1,2-benzodithiol (3B, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):* 2.4 g (10.0 mMol) **3B** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in 20 ccm Chloroform werden zu einer Lösung von 8 g *Quecksilber(II)-acetat* in 100 ccm Eisessig<sup>3)</sup> gegeben. Die Mischung wird 4 Tage bei 25° gerührt. Dann wird der weiße Niederschlag abgesaugt, das Filtrat mit 100 ccm Wasser versetzt und die Mischung mehrmals mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung entsäuert, getrocknet und i. Vak. eingedampft: 1.1 g (48%), aus Äthanol farblose Prismen, Schmp. 145°. Keine Schmp.-Depression mit authent. *2-Phenyl-1,2-benzisothiazolinon-(3)*, (**7**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Lit.<sup>20)</sup>-Schmp. 145–144°, identische IR-Spektren.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NOS (227.3) Ber. N 6.16 Gef. N 6.16

Die *NMR-Spektren* wurden mit dem Varian A-60 und die IR-Spektren mit einem Gerät der Fa. Brückl, München, gemessen. Die Gaschromatogramme wurden mit dem Modell 810 der Firma F. M. aufgenommen. Säulen: 2 m Stahlrohr,  $\varnothing$  3 mm; 10% stationäre Phase auf Chromosorb W 100–120 mesh. Trägergas: Stickstoff, 50–100 ml/Stde. Flammenionisationsdetektor. Ofentemperatur: 120–220°. Alle Schmelzpunkte wurden auf einem Kupferblock gemessen und sind unkorrigiert.

<sup>20)</sup> A. Reissert und E. Manns, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1313 (1928).