

Über die Umsetzung von 2-Äthyl-3-chlor-1,2-benzisothiazoliumchlorid mit Phenolen und Thiophenolen

Horst Böhshagen* und Walter Geiger

Wissenschaftliche Laboratorien der Bayer AG, Werk Wuppertal-Elberfeld,

D-5600 Wuppertal 1, Postfach 130 105

Eingegangen am 24. Dezember 1973

2-Äthyl-3-chlor-1,2-benzisothiazoliumchlorid (**1**) reagiert mit Phenolen und Thiophenolen **2** in der Hauptreaktion zu 3-Phenoxy- bzw. 3-Phenylthio-1,2-benzisothiazolen **4**. Als Zwischenprodukte entstehen die quartären 1,2-Benzisothiazoliumsalze **3**. In einzelnen Fällen wurde auch ein Angriff von **1** auf das Aromatensystem von **2** beobachtet. Hierbei entstehen zunächst 2-Äthyl-3-phenyl-1,2-benzisothiazoliumsalze **5**, die thermisch Äthylchlorid abspalten und in die 3-Phenyl-1,2-benzisothiazole **6** übergehen.

Reaction of 3-Chloro-2-ethyl-1,2-benzisothiazolium Chloride with Phenols and Thiophenols

3-Chloro-2-ethyl-1,2-benzisothiazolium chloride (**1**) reacts with phenols and thiophenols **2** to give primarily the 3-phenoxy- or the corresponding 3-phenylthio-1,2-benzisothiazoles **4**. The quaternary 1,2-benzisothiazolium salts **3** are formed as intermediates. In a few cases an attack of **1** on the aromatic ring itself of **2** was observed. In these cases 2-ethyl-3-phenyl-1,2-benzisothiazolium salts **5** were formed initially, and from these ethyl chloride could be thermally eliminated to give the corresponding 3-phenyl-1,2-benzisothiazoles **6**.

Die Synthese von 3-Phenoxy- bzw. 3-Phenylthio-1,2-benzisothiazolen ist bisher nicht beschrieben worden. Syntheserversuche, ausgehend von 3-Chlor-1,2-benzisothiazol und Thiophenol, lieferten ausschließlich 2,2'-Dicyandiphenyldisulfide^{1, 2)}.

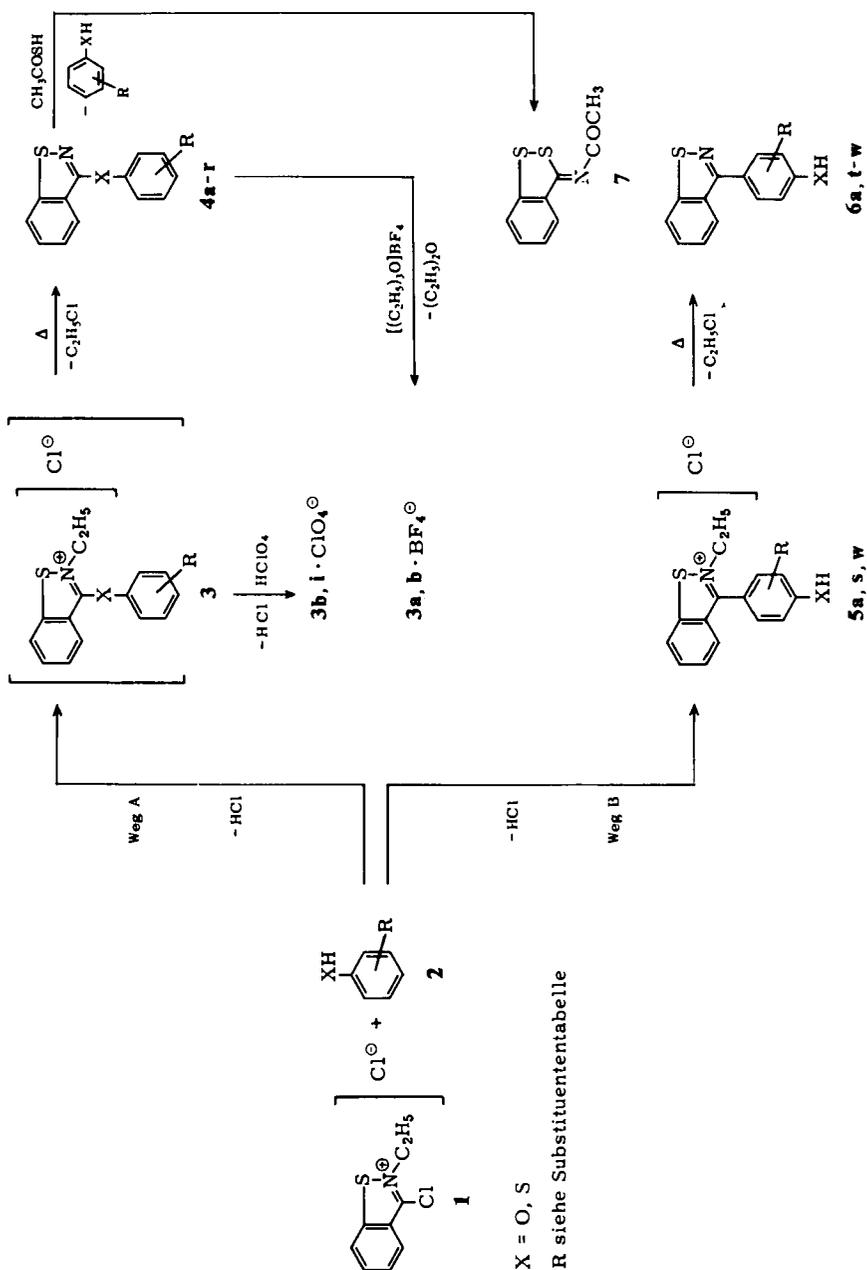
2-Äthyl-3-chlor-1,2-benzisothiazoliumchlorid (**1**)³⁾ reagiert glatt mit Phenolen und Thiophenolen **2**, wobei sich (Reaktionsweg A) in einer nucleophilen Austauschreaktion zunächst intermediär die quartären Isothiazoliumsalze **3** bilden. Im Verlauf der bei 140°C durchgeführten Reaktion wird aus den Verbindungen **3** leicht thermisch Alkylhalogenid eliminiert, und man erhält die entsprechenden 3-Phenoxy- bzw. 3-Phenylthio-1,2-benzisothiazole **4**.

3b, **i** konnten direkt aus dem Reaktionsansatz als Perchlorate gefaßt werden. Durch Alkylierung von **4a**, **b** mit Triäthylxoniumfluoroborat wurden die Salze **3a**, **b** erhalten.

1) S. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Japan **42**, 1152 (1969).

2) D. E. L. Carrington, K. Clarke und R. M. Scrowston, J. Chem. Soc. C **1971**, 3262.

3) H. Böhshagen, Chem. Ber. **99**, 2566 (1966).



In einer zweiten Reaktion (Reaktionsweg B) kann ein elektrophiler Angriff von **1** auf das Aromatensystem von **2** erfolgen, wobei in erster Stufe die isolierbaren quartären Salze **5** entstehen, deren thermische Spaltung die 3-Phenyl-1,2-benzothiazole **6** liefert.

Substituententabelle

X = O	X = S	R
3, 4, 5, 6a	3, 4b	H
4c	4d	4-Cl
4e		3-Cl
	4f	2-Cl
4g	4h	4-CH ₃
4i		2-OCH ₃
4j	4k	4-C(CH ₃) ₃
4l		2,6-Cl ₂
	4m	4-Cl; 2-CH ₃
	4n	3-Cl; 6-CH ₃
	4o	3-Cl; 2-CH ₃
4p		3,4-(CH ₃) ₂
4q		2,4-(CH ₃) ₂
4r		2,3-(CH ₃) ₂
5s		2-OH
6t		3,5-(CH ₃) ₂
6u		2,6-(CH ₃) ₂
6v		3,5-(OCH ₃) ₂
5, 6w		2-OCH ₃

Beispiele für den Reaktionsweg B wurden bisher nur für Umsetzungen mit Phenolen **2** (X = O) gefunden.

Die Salze **3** (X = O) zersetzen sich rasch mit Wasser zu 2-Äthyl-1,2-benzisothiazolin-3-on und sind daher nur schwer zu fassen. Auf dieser Eigenschaft beruht die Möglichkeit, aus Gemischen von **3** und **5** das stabilere **5** selektiv abzutrennen. Gelungen ist nur die Isolierung von **3i** als Perchlorat. Die Salze **3** (X = S) sind stabiler. **3b** konnte in 46proz. Ausbeute als Perchlorat isoliert werden.

Nach den vorliegenden Versuchsergebnissen reagieren die Thiophenole **2** (X = S) und die Mehrzahl der eingesetzten Phenole **2** (X = O) nach Reaktionsweg A. Phenol **2** (X = O, R = H) kann nach beiden Wegen mit **1** reagieren und liefert nach A **4a** (Hauptreaktion) und nach B **6a**. Weg B wird bevorzugt dann eingeschlagen, wenn die 4-Position des Phenols durch Substituenten zusätzlich aktiviert ist.

Dies zeigt die Umsetzung von **1** mit Resorcin, die sehr glatt zu **5s** führt. Hier mißlingt allerdings die Abspaltung von Alkylhalogenid.

Die Verbindungen **4** und **6** sind farblose, kristalline Substanzen, die sich im Falle von **6** leicht in verdünnten Alkalien lösen und durch Ansäuern unverändert wiedergewonnen werden können. Die Struktur wird aus den Analysen, den IR-, NMR- und Massenspektren abgeleitet. Eine zusätzliche Stütze für die Konstitution der Verbindungen **4** ist die Umsetzung mit Thioessigsäure, wobei in glatter Reaktion 3-Acetylimino-3*H*-1,2-benzodithiol (**7**) gebildet wird. Diese Reaktion ist der Umsetzung von 3-Chlor-1,2-benzisothiazol oder 3-Äthylamino-1,2-benzisothiazol ⁴⁾ mit Thioessigsäure analog, die ebenfalls **7** liefert.

⁴⁾ H. Böshagen und W. Geiger, Chem. Ber. **101**, 2472 (1968).

Den zunächst anfallenden Rohprodukten **4** ($X = S$) sind die den eingesetzten Thiophenolen **2** entsprechenden Diphenyldisulfide beigemischt, deren Abtrennung durch Kristallisation oder Destillation oft nur schwer möglich ist. Die Trennung gelingt durch Behandlung der Gemische mit Natriumsulfid in Dioxan/Wasser. Dieses milde Reduktionsmittel spaltet nur die Disulfidbrücke und läßt den 1,2-Benzisothiazol-Ring unverändert. Die entstehenden Thiophenole bleiben bei der nachfolgenden Fällung mit Wasser als Anionen in Lösung.

Die quartären 1,2-Benzisothiazoliumsalze **5** sind blaßgelbe, kristalline, leicht wasserlösliche Verbindungen. Bei der Thermolyse spalten sie Alkylhalogenid ab und gehen in die 3-Phenyl-1,2-benzisothiazole **6** über. Die Konstitution der quartären Salze **3** und **5** wird durch Analysendaten und Spektren gesichert (s. exp. Teil).

Spektroskopische Untersuchungen

Die Schwingungsspektren (KBr) der durch Umsetzung mit Phenolen gewonnenen Vertreter **4** ($X = O$) zeigen in den Bereichen 1588–1596 und 1563–1570 cm^{-1} je eine Bande mittlerer Intensität, in den Bereichen 1485–1500, 1442–1462, 1355–1370 und 1190–1290 cm^{-1} je eine Bande starker Intensität. Der Benzisothiazolring von **4** ($X = O$) weist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz, CDCl_3 , TMS) Resonanzlagen im Bereich τ 1.85–2.05 (dd, 4-H), 2.25–2.35 (dd, 7-H) und 2.5–2.9 (m, 5-H, 6-H) auf. Die Schwingungsspektren (KBr) der durch Umsetzung mit Thiophenolen gewonnenen Vertreter **4** ($X = S$) zeigen in den Bereichen 1447–1472 und 1430–1450 cm^{-1} je eine Bande mittlerer und in den Bereichen 1285–1290, 1245–1250 und 975–980 cm^{-1} je eine Bande starker Intensität. Ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (60 MHz, CDCl_3 , TMS) weisen Resonanzen im Bereich τ 2.00–2.15 (dd, 4-H) und 2.2–2.9 (m, 5-H, 6-H, 7-H) auf.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6** (60 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, TMS) zeigen Resonanzen bei τ 1.70–1.90 (dd, 4-H) und 2.2–2.5 (m, 5-H, 6-H), während die Signallage von 7-H von den Substituenten R abhängig ist.

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer C 60-H der Fa. Jeol, die IR-Spektren mit einem Gerät der Fa. Brückl und die Massenspektren mit einem CH-5 der Fa. Varian MAT gemessen. Die Schmelzpunkte, im Kupferblock bestimmt, sind nicht korrigiert.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 3-Phenoxy- bzw. 3-Phenylthio-1,2-benzisothiazole **4** und der 3-Phenyl-1,2-benzisothiazole **6***

Zur Suspension von 46.8 g (0.20 mol) **1** in 300 ml 1,1,2,2-Tetrachloräthan werden unter Rühren 0.20 mol eines Phenols bzw. Thiophenols **2** gegeben. Die Mischung wird langsam auf 140°C erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der zurückbleibende Sirup mit 500 ml Wasser versetzt, mit NaOH alkalisch gestellt und die Mischung erschöpfend mit Äther extrahiert. Aus der wäbr., alkalischen Lösung wird **6** gewonnen; der Äther-Extrakt wird getrocknet und eingedampft, das erhaltene Rohprodukt **4** i. Vak. fraktioniert. (Bei allen Ansätzen wird ein Vorlauf vom Sdp. 80 bis 95°C/0.01 Torr erhalten, in der Hauptmenge aus 2-Äthyl-1,2-benzisothiazolin-3-on bestehend.) Ausb. 30–60%. Im Falle der Vertreter **4** ($X = S$) enthält das Destillat Diphenyldisulfide des eingesetzten **2**. Die hergestellten Verbindungen **4** sind in Tab. I zusammengestellt. Zur Isolierung von **6** wird die wäbr., alkalische Phase mit verd. Salzsäure angesäuert, das ausfallende Produkt isoliert und durch Kristallisation gereinigt (Tab. 2).

Vorschrift zur Reinigung von 4 (X = S)

25 g Destillat **4**, in 30 ml Dioxan gelöst, werden in eine Lösung von 25 g Na₂S · 9 H₂O in 100 ml Wasser eingetragen. Unter kräftigem Rühren wird 15 min unter Rückfluß gekocht, dann die Dioxan-Phase abgetrennt und mit Wasser verdünnt. Das ausgefallene Produkt wird isoliert und eventuell nochmals destilliert.

2-Äthyl-3-(4-hydroxyphenyl)-1,2-benzisothiazoliumchlorid (5a): Zur Suspension von 23.4 g (0.10 mol) **1** in 120 ml 1,1,2,2-Tetrachloräthan gibt man 9.4 g (0.10 mol) **2** (X = O, R = H), rührt die Mischung 30 min bei 120°C, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und versetzt den Rückstand mit 300 ml Wasser. Unlösliche Anteile werden mit Äther entfernt und die wäbr. Phase i. Vak. eingedampft: 6.5 g Rohprodukt. Es wird nochmals in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Äther gewaschen. Die i. Vak. eingedampfte wäbr. Lösung ergibt 5.5 g (19%) Kristallisat. Aus Methanol/Aceton farblose Blättchen vom Schmp. 215°C (Zers.).

IR (KBr)⁵⁾: 3005, 1613, 1492, 1478, 1382, 1290, 1230, 1172, 850, 784, 740 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃OD, TMS): τ = 1.45 (d, 4-H), 1.7–2.3 (m, 5-H, 6-H, 7-H); 4-Hydroxyphenyl 2.32 (d, 2-H, 6-H), 2.83 (d, 3-H, 5-H); 5.32 (q, CH₂), 8.36 (t, CH₃).

[C₁₅H₁₄NOS]Cl (291.8) Ber. C 61.74 H 4.83 N 4.76 S 10.99 Cl 12.15
Gef. C 61.3 H 4.7 N 4.2 S 11.1 Cl 12.0

In der gleichen Weise wurden die folgenden Verbindungen erhalten:

2-Äthyl-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-1,2-benzisothiazoliumchlorid (5s): Herstellung aus 23.4 g (0.10 mol) **1** und 11.0 g (0.10 mol) **2** (X = O; R = 3-OH). Ausb. 11.7 g (38%). Gelbliche Quader aus Methanol/Aceton. Schmp. 225°C (Zers.).

IR (KBr)⁵⁾: 1613, 1600, 1484, 1382, 1326, 1317, 1285, 1170, 1112, 979, 862, 788, 644 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃OD, TMS): τ = 1.45 (d, 4-H), 2.05 (mc, 5-H, 6-H, 7-H); 2,4-Dihydroxyphenyl 2.63 (d, 6-H), 3.35 (mc, 3-H, 5-H); 5.36 (q, CH₂), 8.37 (t, CH₃).

[C₁₅H₁₄NO₂S]Cl (307.8) Ber. C 58.53 H 4.58 N 4.55 S 10.42 Cl 11.52
Gef. C 59.0 H 4.7 N 4.4 S 10.2 Cl 11.5

2-Äthyl-3-(4-hydroxy-2-methoxyphenyl)-1,2-benzisothiazoliumchlorid (5w): Herstellung aus 23.4 g (0.10 mol) **1** und 12.4 g (0.10 mol) **2** (X = O; R = 3-OCH₃). Ausb. 5.2 g (16%). Hellgelbe Quader aus Methanol/Äther. Schmp. 213°C (Zers.).

IR (KBr)⁵⁾: 1610, 1593, 1502, 1468, 1377, 1262, 1240, 1212, 1030, 834, 783, 740 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃OD, TMS): τ = 1.47 (dd, 4-H), 1.7–2.2 (m, 5-H, 6-H, 7-H); 4-Hydroxy-2-methoxyphenyl 2.58 (d, 6-H), 3.17 (d, 3-H), 3.27 (dd, 5-H); 5.42 (q, CH₂), 6.17 (s, OCH₃), 8.39 (t, CH₃).

[C₁₆H₁₆NO₂S]Cl (321.8) Ber. C 59.72 H 5.01 N 4.35 S 9.97
Gef. C 59.1 H 5.4 N 4.3 S 9.7

Thermolyse von 5a: 1.0 g **5a** wird im Metallbad bis zum Schmelzen erhitzt und solange auf 210–220°C gehalten, bis die anfangs stürmische Gasentwicklung abgeklungen ist. Dann wird abgekühlt und der Schmelzkuchen mit Äther extrahiert. Eindampfen des Extraktes liefert 0.5 g **6a**, aus Methanol farblose, glänzende Blättchen. Schmp. 196°C (s. Tab. 2).

Umsetzung von 4a mit Thioessigsäure: 2.3 g (10 mmol) **4a** in 10 ml Pyridin werden mit 1.0 g (13 mmol) Thioessigsäure versetzt. Die Mischung wird 30 min auf 50°C erwärmt und anschließend i. Vak. eingedampft. Das Rohprodukt liefert aus Methanol 0.6 g (30%) 3-Acetyl-imino-3H-1,2-benzodithiol (**7**) in hellgelben, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 102°C (Lit.⁴⁾ 103°C). Keine Schmp.-Depression mit authent. Verbindung, übereinstimmende IR-Spektren.

⁵⁾ Wellenzahlen der stärksten Banden.

Tab. 1. 3-Phenoxy- bzw. 3-Phenylthio-1,2-benzisothiazole 4

-1,2-benzisothiazol	X	R	Schmp. (Sdp.)/Aussehen (umkristallisiert aus)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S
3-Phenoxy-	4a	H	81°C (150°C/0.3 Torr) farblose Blättchen (Äthanol)	C ₁₃ H ₉ NOS (227.3) MS (70 eV): m/e -- 227	Ber. 68.69 Gef. 69.08	4.01 4.23	6.16 6.22	
3-Phenylthio-	4b	H	58°C (132°C/0.01 Torr) farblose Prismen (Äthanol)	C ₁₃ H ₉ NS ₂ (243.3)	Ber. 64.17 Gef. 64.00	3.73 4.03	5.75 5.78	26.36 26.34
3-(4-Chlorphenoxy)-	4c	4-Cl	94°C (130°C/0.01 Torr) farblose Prismen (Äthanol)	MS (70 eV): m/e -- 243 C ₁₃ H ₈ ClNOS (261.7)	Ber. 59.66 Gef. 59.70	3.08 3.31	5.36 5.67	
3-(4-Chlorphenylthio)-	4d	4-Cl	88°C (150°C/0.01 Torr) farblose Prismen (Dioxan)	C ₁₃ H ₈ ClNS ₂ (277.8)	Ber. 56.20 Gef. 56.50	2.55 3.15	5.04 5.21	23.09 22.70
3-(3-Chlorphenoxy)-	4e	3-Cl	81°C (148°C/0.01 Torr) farblose Prismen (Methanol)	C ₁₃ H ₈ ClNOS (261.7)	Ber. 59.66 Gef. 59.63	3.08 3.52	5.36 6.01	
3-(2-Chlorphenylthio)-	4f	2-Cl	68°C (184°C/0.3 Torr) farblose Rhomben (Äthanol)	C ₁₃ H ₈ ClNS ₂ (277.8)	Ber. 56.20 Gef. 56.40	2.55 3.01	5.04 5.19	
3-(p-Tolyloxy)-	4g	4-CH ₃	80°C (142°C/0.01 Torr) farblose Prismen (Methanol)	C ₁₄ H ₁₁ NOS (241.3)	Ber. 69.68 Gef. 69.72	4.59 4.50	5.80 5.72	
3-(p-Tolylthio)-	4h	4-CH ₃	92°C (139°C/0.01 Torr) farblose Prismen (Äthanol)	C ₁₄ H ₁₁ NS ₂ (257.4)	Ber. 65.32 Gef. 65.61	4.31 4.47	5.44 5.43	
3-(2-Methoxyphenoxy)-	4i	O	103°C (160°C/0.01 Torr) farblose Prismen (Methanol)	C ₁₄ H ₁₁ NO ₂ S (257.3)	Ber. 65.35 Gef. 65.33	4.31 4.43	5.44 5.45	
3-(4-tert-Butylphenoxy)-	4j	O	145°C, farblose Prismen (Dioxan)	C ₁₇ H ₁₇ NOS (283.4)	Ber. 72.04 Gef. 72.54	6.05 6.10	4.94 4.50	

Tab. 1 (Fortsetzung)

	X	R	Schmp. (Sdp.)/Aussehen (umkristallisiert aus)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S
-1,2-benzisothiazol								
3-(4- <i>tert</i> -Butylphenylthio)-	S	4-C(CH ₃) ₃	56°C (174°C/0.01 Torr) farblose Prismen (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₇ NS ₂ (299.5)	Ber. 52.70 Gef. 53.27	4.68 4.08	4.73 4.75	
3-(2,6-Dichlorphenoxy)-	O	2,6-Cl ₂	121°C (140°C/0.01 Torr) farblose Blättchen (Methanol)	C ₁₃ H ₇ Cl ₂ NOS (296.2)	Ber. 57.62 Gef. 57.77	3.46 3.59	4.80 4.89	
3-(4-Chlor-2-methyl-phenylthio)-	S	4-Cl; 2-CH ₃	53°C, farblose Prismen (Äthanol)	C ₁₄ H ₁₀ ClNS ₂ (291.8)	Ber. 57.62 Gef. 57.26	3.46 3.64	4.80 5.05	
3-(3-Chlor-6-methyl-phenylthio)-	S	3-Cl; 6-CH ₃	81°C (165°C/0.01 Torr) farblose Prismen (Äthanol)	C ₁₄ H ₁₀ ClNS ₂ (291.8)	Ber. 57.62 Gef. 57.25	3.46 3.43	4.80 4.89	
3-(3-Chlor-2-methyl-phenylthio)-	S	3-Cl; 2-CH ₃	117°C (175°C/0.01 Torr) farblose Rhomben (Dioxan)	C ₁₄ H ₁₀ ClNS ₂ (291.8)	Ber. 70.60 Gef. 70.97	5.13 5.17	5.48 5.42	
3-(3,4-Dimethylphenoxy)-	O	3,4-(CH ₃) ₂	91°C (151°C/0.01 Torr) farblose Prismen (Methanol)	C ₁₅ H ₁₃ NOS (255.3)	Ber. 70.60 Gef. 71.27	5.13 5.23	5.48 5.53	
3-(2,4-Dimethylphenoxy)-	O	2,4-(CH ₃) ₂	62°C (142°C/0.01 Torr) farblose Rhomben (Methanol)	C ₁₅ H ₁₃ NOS (255.3)	Ber. 70.60 Gef. 71.11	5.13 5.30	5.48 5.47	
3-(2,3-Dimethylphenoxy)-	O	2,3-(CH ₃) ₂	85°C (134°C/0.01 Torr) farblose Prismen (Methanol)	C ₁₅ H ₁₃ NOS (255.3)				

Tab. 2. 3-Phenyl-1,2-benzisothiazole 6

-1,2-benzisothiazol	R	Schmp./Aussehen (umkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S
3-(4-Hydroxyphenyl)-	6a	196°C, farblose Blättchen (Methanol)	C ₁₃ H ₉ NOS (227.3) MS (70 eV): m/e - 227	Ber. 68.9 Gef. 68.6	3.99 3.9	6.16	
3-(4-Hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-	6t	154°C, farblose Prismen (Äthanol)	C ₁₅ H ₁₃ NOS (255.3)	Ber. 70.57 Gef. 70.09	5.13 5.09	5.48 5.49	
3-(4-Hydroxy-2,6-dimethylphenyl)-	6u	190°C, gelbliche Rhomben (Äthanol)	C ₁₅ H ₁₃ NOS (255.3)	Ber. 70.57 Gef. 69.83	5.13 5.25	5.48 5.45	12.56 12.61
3-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	6v	225°C, farblose Prismen (Äthanol)	C ₁₅ H ₁₃ NO ₃ S (288.3)	Ber. 62.70 Gef. 62.10	4.56 5.75	4.87 4.29	
3-(4-Hydroxy-2-methoxyphenyl)-	6w	195°C, farblose Blättchen (Acetonitril)	C ₁₄ H ₁₁ NO ₂ S (257.3)	Ber. 65.34 Gef. 65.60	4.31 4.52	5.44 5.63	

2-Äthyl-3-phenoxy-1,2-benzisothiazolium-tetrafluorborat ($3a \cdot BF_4^{\ominus}$) aus **4a**: Zur Lösung von 10.0 g (44 mmol) **4a** in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden 8.4 g (44 mmol) Triäthylxonium-tetrafluorborat in 25 ml wasserfreiem Methylenchlorid gegeben. Die Mischung bleibt bei Raumtemp. 48 h stehen; dann wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand erschöpfend mit Äther extrahiert. Das zurückbleibende unlösliche Kristallinat wird isoliert: 7.5 g (49%). Aus Acetonitril kommen farblose Quader. Schmp. 200°C.

IR (KBr)⁵: 1600, 1567, 1520, 1491, 1473, 1434, 1405, 1207, 1160, 1060, 785, 726 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃OD, TMS): τ = 1.65 (d, 4-H), 2.09 (t, 6-H), 2.39 (s, OC₆H₅), 2.53 (t, 5-H), 3.00 (d, 7-H), 5.36 (q, CH₂), 8.29 (t, CH₃).

[C₁₅H₁₄NOS]BF₄ (343.1) Ber. C 52.51 H 4.11 N 4.08 S 9.35
Gef. C 52.2 H 4.1 N 3.8 S 9.2

2-Äthyl-3-phenylthio-1,2-benzisothiazolium-perchlorat ($3b \cdot ClO_4^{\ominus}$) nach Weg A: Die Synthese erfolgt analog **5a** aus 10.0 g (43 mmol) **1** und 4.3 g (43 mmol) **2** (X = S; R = H). Die zunächst erhaltene wäbr. Lösung des Hydrochlorids **3b** liefert, mit Perchlorsäure versetzt, 7.4 g (46%), aus Äthanol blaßgelbe Prismen; Schmp. 184°C.

IR (KBr)⁵: 1592, 1450, 1440, 1316, 1140, 1090, 766, 759, 727 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃OD, TMS): τ = 1.63 (d, 4-H), 1.9–2.7 (m, 5-H, 6-H, 7-H und SC₆H₅), 5.15 (q, CH₂), 9.30 (t, CH₃).

[C₁₅H₁₄NS₂]ClO₄ (371.9) Ber. C 48.44 H 3.79 N 3.77 S 17.24 Cl 9.53
Gef. C 48.1 H 3.5 N 3.8 S 16.7 Cl 9.0

2-Äthyl-3-phenylthio-1,2-benzisothiazolium-tetrafluorborat ($3b \cdot BF_4^{\ominus}$) aus **4b**: Die Darstellung erfolgt analog **3a** aus 2.5 g (10 mmol) **4b** und 1.9 g (10 mmol) Triäthylxonium-tetrafluorborat. Ausb. 2.4 g (66.5%). Farblose Prismen (Acetonitril); Schmp. 105°C.

IR (KBr)⁵: 1596, 1466, 1451, 1444, 1315, 1060, 765, 757, 725 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃OD, TMS): τ = 1.62 (d, 4-H), 1.9–2.7 (m, 5-H, 6-H, 7-H und SC₆H₅), 5.15 (q, CH₂), 8.30 (t, CH₃).

[C₁₅H₁₄NS₂]BF₄ (359.2) Ber. C 50.15 H 3.93 N 3.90 S 17.86
Gef. C 50.0 H 4.1 N 3.6 S 17.6

2-Äthyl-3-(2-methoxyphenoxy)-1,2-benzisothiazolium-perchlorat ($3i \cdot ClO_4^{\ominus}$) nach Weg A: Herstellung analog **5a** aus **1** und **2** (X = O; R = 2-OCH₃). Das Perchlorat wird aus der zunächst anfallenden wäbr. Lösung des Hydrochlorids durch Zugabe von Perchlorsäure gefällt. Ausb. 2%. Hellgelbe Prismen aus Äthanol. Schmp. 123°C.

IR (KBr)⁵: 1570, 1530, 1500, 1407, 1260, 1153, 1110, 1090 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃OD, TMS): τ = 1.69 (d, 4-H), 2.0–3.0 (m, 5-H, 6-H, 7-H und OC₆H₄), 5.38 (q, CH₂), 6.37 (s, 2-OCH₃), 8.32 (t, CH₃).

[C₁₆H₁₆NO₂S]ClO₄ (385.8) Ber. C 49.81 H 3.92 N 3.63 Cl 9.19
Gef. C 49.6 H 4.0 N 3.5 Cl 8.8