

Über Umlagerungen an 2-Alkyl(Aryl)-3-arylimino-1,2-benzisothiazolinen

Horst Böshagen* und Walter Geiger

Wissenschaftliche Laboratorien der BAYER AG, Werk Wuppertal-Elberfeld,
Postfach 101708, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 13. November 1979

3-Chlor-1,2-benzisothiazolium-chloride **1** reagieren mit aromatischen Aminen zu den 2-substituierten 3-Arylimino-1,2-benzisothiazolinen **2**, die sich in einer Gleichgewichtsreaktion in die isomeren 1,2-Benzisothiazoline **3** umlagern können. Dieses ergibt formal einen Platzwechsel der Substituenten (R^1 u. R^2) am Ring- bzw. exocyclischen Stickstoffatom. Die Lage dieses Gleichgewichtes und die Geschwindigkeit seiner Einstellung hängen entscheidend von der Art der Substituenten R^1 und R^2 ab.

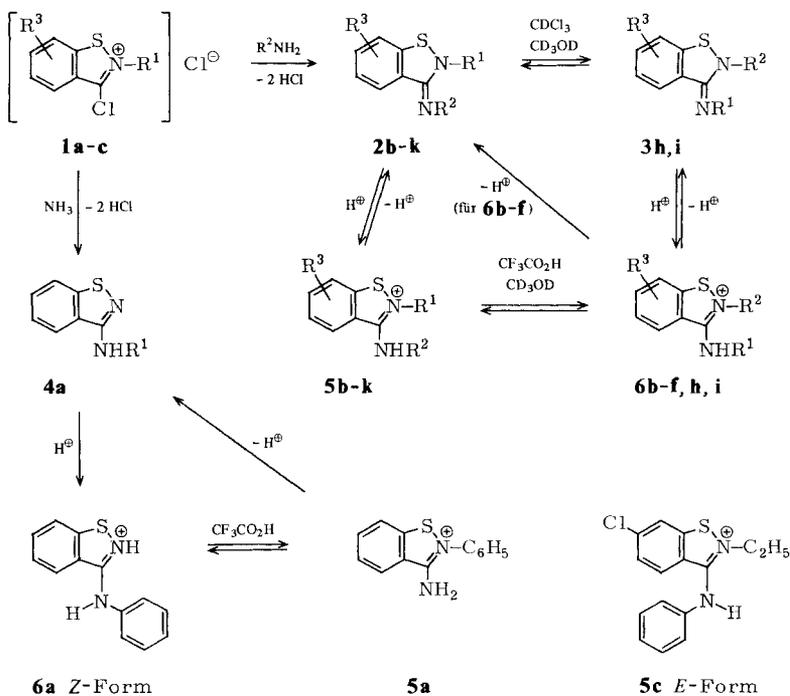
Rearrangement Reactions of 2-Alkyl(Aryl)-3-arylimino-1,2-benzisothiazolines

3-Chloro-1,2-benzisothiazolium chlorides **1** react with aromatic amines to give the 2-substituted 3-arylimino-1,2-benzisothiazolines **2** which can rearrange to the isomeric 1,2-benzisothiazolines **3** in an equilibrium reaction. On a formal basis this entails an exchange of positions of the substituents (R^1 and R^2) on the ring and exo nitrogen atoms. The nature of the substituents R^1 and R^2 is decisive for the position of equilibrium and the rapidity with which it is reached.

In vorausgehenden Arbeiten^{1,2)} wurde die Herstellung von 3-Amino-1,2-benzisothiazolen und 3-Imino-1,2-benzisothiazolinen durch Umsetzung von 3-Chlor-1,2-benzisothiazolium-chloriden^{1,3)} **1** mit Aminen beschrieben.

Hier soll über Untersuchungen an *N*-arylsubstituierten Verbindungen berichtet werden.

Die Reaktion von **1a** mit Ammoniak führt unter Umlagerung zu 3-Phenylamino-1,2-benzisothiazol (**4a**), aus dem sich durch Protonierung zunächst das Kation **6a** bildet. Im Gegensatz zu den entsprechenden Alkylverbindungen, die sich als Salze in methanolischer oder wäßriger Lösung umlagern⁴⁾, lagert sich **6a** nur in stark saurer Lösung, z. B. in Trifluoressigsäure, in einer Gleichgewichtsreaktion zu dem isomeren Kation **5a** um. Das Gleichgewicht stellt sich bei 50 °C innerhalb einer Woche ein und liegt bei einem Anteil von über 90% **5a**. Die Verbindungen **5a** und **6a** können als kristalline Perchlorate gewonnen werden. Das Perchlorat von **5a** ist in polaren Lösungsmitteln (Methanol, Dimethylsulfoxid) wenig beständig, es erfolgt Rückbildung von **6a**. Aus unpolaren Lösungsmitteln (Chloroform) kann es umkristallisiert werden. Beim Versuch, aus **5a** die Base freizusetzen, erhält man in rascher Reaktion unter Umlagerung **4a** zurück.



	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³
a	C ₆ H ₅	H	H	f	C ₂ H ₅	4-C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	H
b	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H	g	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H
c	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	6-Cl	h	C ₆ H ₅	2,6-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂	H
d	C ₂ H ₅	4-C ₆ H ₄ Cl	H	i	C ₆ H ₅	4-C ₆ H ₄ OCH ₃	H
e	C ₂ H ₅	4-C ₆ H ₄ OH	H	k	C ₆ H ₅	4-C ₆ H ₄ NO ₂	H

Die Umsetzung von **1a** mit Ethylamin oder von **1b** mit Anilin führt zur gleichen 3-Phenylaminoverbindung **2b**, auch **2c-f** liegen als 3-Phenylaminoverbindungen vor. Versuche, die Basen **2b-f** umzulagern, ergaben keinen Hinweis auf eine Beteiligung der isomeren 2-Phenylverbindungen **3b-f** an einem Gleichgewicht in NMR-spektroskopisch erfassbarer Menge. Protonierung von **2b-f** führt zu den Kationen **5b-f**, die auch in den kristallinen Salzen vorliegen. Diese Salze unterliegen jedoch in Trifluoressigsäure oder in Methanol einer langsamen Umlagerungsreaktion. In Trifluoressigsäure stellt sich bei 50 °C innerhalb von 2 Wochen ein Gleichgewicht mit den isomeren Kationen **6b-f** ein, wobei ein Anteil von 15% **6b**, 12% **6d**, 20% **6e** und 5% **6f** erreicht wird. Der Versuch, aus **6b-f** die Basen freizusetzen, führt auch hier in sehr rascher Reaktion zu **2b-f** zurück.

Mit Anilinen reagiert **1a** zu den Diarylbasen **2g** und **k** und unter Umlagerung zu **3h** und **i**. In dieser Form fallen diese Verbindungen bei der Herstellung als kristalline einheitliche Isomere an. Wie für die Dialkylverbindungen²⁾ bereits beschrieben, werden auch hier spektroskopisch Umlagerungsreaktionen an den Basen beobachtet. So setzt

sich **3h** innerhalb 3 Stunden bei 50 °C in Chloroform mit 25% **2h** ins Gleichgewicht. Rascher erfolgt die Isomerisierung in Methanol. **3i** lagert sich so rasch in Methanol um, daß bereits unmittelbar nach dem Lösen **2i** ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Aus Isomerengemischen der Basen sind Gemische der Kationen **5h**, **6h** und **5i**, **6i** zugänglich. In Säure verläuft die Umlagerung erheblich langsamer, so daß die Einheitlichkeit der kristallinen Diarylbasen **3h**, **i** am besten spektroskopisch in Trifluoressigsäure geprüft wird. Das Gleichgewicht **5i** ⇌ **6i** stellt sich in Trifluoressigsäure bei 50 °C innerhalb 3 Wochen ein und liegt bei einem Anteil von 35% **6i**. Es ist anzunehmen, daß auch **2g** als bewegliches System vorliegt, die Umlagerung degeneriert hier zur Topomerisierung. Eine Umlagerung von **2k** und **5k** konnte nicht nachgewiesen werden.

¹H- und ¹³C-Spektren

Die Umlagerungen können ¹H-NMR-spektroskopisch quantitativ verfolgt werden. Dies gelingt leicht bei den Verbindungen, die einen Alkylsubstituenten R¹ tragen. Das Signal der Methylen-Gruppe eines Ethylsubstituenten in 2-Stellung der Kationen **5b–f** fällt in den Bereich δ = 4.35–4.40 (CF₃CO₂H, TMS), während das entsprechende Signal eines 3-Ethylamino-Substituenten der umlagerten Verbindungen **6b–e** in den Bereich δ = 3.75–3.90 fällt und eine Kopplung mit dem benachbarten Aminproton zeigt. Die Spektren der Aromatenprotonen der Diarylbasen erweisen sich als komplex. Die Umlagerung von **3h**, **i** kann aber an unterschiedlich liegenden Signalen der Methylsubstituenten von R² quantitativ verfolgt werden. Die Protonenresonanzen einer Phenylgruppe in 2-Stellung, R² von **6b**, **c** und R¹ von **5g–k**, fallen in einem Singulett im Bereich δ = 7.72–7.80 (CF₃CO₂H) und die einer 3-Phenylaminogruppe, R² von **5b**, **c**, **g** und R¹ von **6g–i**, in einem engen Multipllett im Bereich δ = 7.40–7.65 zusammen. Auch diese Signale erlauben, die Umlagerungsreaktionen zu verfolgen.

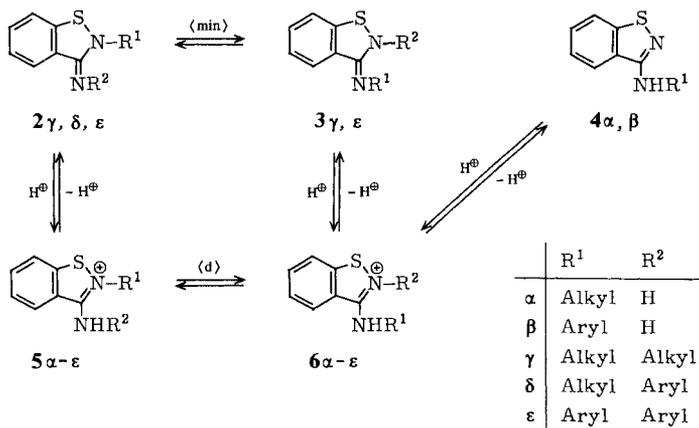
Das Signal des 4-Protons des Kations **5c** erscheint bei ungewöhnlich hohem Feld, δ = 7.13 (CF₃CO₂H), das von 4-H des umgelagerten Kations **6c** bei sehr tiefem Feld, δ = 8.44. Die Lage des 4-H-Signals bei tiefem Feld ist in Übereinstimmung mit der bisher an alkyl- bzw. dialkylsubstituierten Verbindungen beschriebenen^{2,4}). Die ungewöhnlich hohe Lage des 4-Protonensignals von **5c** führen wir jedoch auf eine abschirmende Wirkung des Ringstroms von R² in der *E*-Form (s. Formelschema) um die exocyclische CN-Bindung zurück. Diese *E*-Konformation wird durch eine sterische Behinderung der Substituenten R¹ und R² begünstigt. Auch bei **5b**, **d–k** und **6h**, **i**, die alle eine Arylaminogruppe in 3-Stellung und einen Substituenten in 2-Stellung tragen, werden die Signale des 4-Protons bei hohem Feld gefunden, während die Signale von 4-H der umgelagerten Kationen **6b–f**, die in 3-Stellung eine Ethylaminogruppe tragen, bei tiefem Feld im Bereich δ = 8.40–8.50 erscheinen. Bei **6a**, das keinen Substituenten in 2-Stellung trägt, liegt keine sterische Behinderung mehr vor, hier herrscht die *Z*-Form vor. In Übereinstimmung damit wird das Signal von 4-H bei δ = 8.38 gefunden. Die Umlagerung **6a** ⇌ **5a** bewirkt keine Änderung in der Lage der Protonensignale.

Die ¹³C-Spektren erlauben ebenso eine Verfolgung der Umlagerung. Die Zuordnungen der Signale sind über protonengekoppelte Spektren gesichert, ausgehend von der 6-Chlorverbindung **2c** bzw. ihrem Kation **5c**. Die Resonanzsignale der Methylenkohlenstoffe von R¹ in 2-Stellung der Ionen **5b–f** fallen in den Bereich δ = 46.6–46.9 (CF₃CO₂D, TMS), die der Methylenkohlenstoffe der Ionen **6b–f** am nicht geladenen 3-Aminostickstoff in den Bereich 42.2–42.4.

Diskussion

Über Umlagerungen von 3-Amino-1,2-benzisothiazolen und 3-Imino-1,2-benzisothiazolinen wurde bereits mehrfach von uns berichtet.

So konnte an den alkylsubstituierten 3-Amino-1,2-benzisothiazolen **4 α** gezeigt werden, daß sich das Kation **6 α** in **5 α** umlagern läßt⁴⁾. Das Gleichgewicht liegt für **R**¹ = Et bei etwa 60% **5 α** . Im Fall der freien Base **4 α** konnte keine Umlagerung nachgewiesen werden. Die SN-Bindung wird hier durch den hohen Anteil an p-d- π -Bindung stabilisiert, da das d-Orbital des Schwefels sowohl mit dem Aromaten- π -System als auch mit dem einsamen N-Elektronenpaar in Wechselwirkung tritt. Die Umlagerung der Kationen erfolgt sehr wahrscheinlich nicht intramolekular, sondern über Zwischenstufen.



Für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen *N*-arylsubstituierten Verbindungen **4 β** finden wir im Prinzip ähnliche Verhältnisse. **4 β** ist vollständig stabil, erst das Kation **6 β** lagert um, wobei überraschend das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite von **5 β** liegt.

Die *N,N'*-Dialkyl-3-imino-1,2-benzisothiazoline²⁾ **2 γ** und **3 γ** lassen sich als freie Basen (**R**¹ \neq **R**²) nicht rein darstellen. Man erhält immer ein Gleichgewichtsgemisch **2 γ** \rightleftharpoons **3 γ** , welches im Fall **R**¹ = Me, **R**² = Et bei etwa gleichen Anteilen **2 γ** /**3 γ** liegt. Protonierung führt zu den stabileren, aber ebenfalls noch umlagerungsfähigen Isothiazolium-Salzen **5 γ** bzw. **6 γ** . Die *N*-alkyl-*N'*-aryl-substituierten Basen liegen in der Form **2 δ** vor, wahrscheinlich weil jetzt im Resonanzhybrid ein merklicher Ladungsanteil vom Arylsubstituenten übernommen werden kann und quasi ein zwitterionisches 3-Amino-1,2-benzisothiazol-System entsteht. Ein Anteil von **3 δ** konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Nach Protonierung zu **5 δ** erfolgt Umlagerung und Einstellung eines Gleichgewichts **5 δ** \rightleftharpoons **6 δ** .

Die *N,N'*-diarylsubstituierten Derivate **2 ϵ** bzw. **3 ϵ** lagern als Basen schnell^{*)} und als Kationen **5 ϵ** bzw. **6 ϵ** langsam^{**)} um, wobei die Lage des Gleichgewichts von der Sub-

^{*)} Gleichgewichtseinstellung bei 20 °C in min.

^{**)} Gleichgewichtseinstellung bei 50 °C in Tagen.

stitution im Aromaten abhängt. Betrachtet man die Basen, dann besetzen Aromaten mit elektronenspendenden Substituenten vorwiegend den Ringstickstoff und solche mit elektronenziehenden den exocyclischen Stickstoff. In bezug auf die hier behandelten Umlagerungen und damit auch auf die Festigkeit der SN-Bindung kann man auf Grund der für die Gleichgewichtseinstellung benötigten Zeiten drei Verbindungstypen unterscheiden.

- 3-Amino-1,2-benzisothiazole, die sich nicht umlagern lassen,
- 3-Amino-1,2-benzisothiazolium-Kationen, die langsam**) umlagern, und
- 3-Imino-1,2-benzisothiazoline, die schnell*) umlagern.

Inwieweit die Unterschiede bei b) und c) auch unterschiedliche Umlagerungsmechanismen beinhalten, ist bisher ungeklärt und Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: C-60-H- und FX-60-Geräte der Firma Jeol. – Massenspektren: CH-5 der Firma Varian. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Verbindungen 2, 3 und 4: In eine Lösung von 0.50 mol Anilin bzw. Amin und 100 g (1.0 mol) Triethylamin in 500 ml Ethanol werden bei -25°C unter kräftigem Rühren 117 g (0.50 mol) **1** portionsweise eingetragen. Es wird bis zur vollständigen Lösung bei Entfernung der Kühlung gerührt und der Ansatz anschließend i. Vak. eingedampft. Der sirupöse Rückstand wird mit 500 ml Wasser versetzt, die Mischung mit Natronlauge auf pH 8 eingestellt und mit Chloroform extrahiert. Der Chloroform-Extrakt wird getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Kristallisation, Destillation oder Säulenchromatographie gereinigt. Ausb. 30–85%. Die Analysen und Eigenschaften der dargestellten Verbindungen faßt die Tabelle zusammen.

2-Ethyl-3-phenylimino-1,2-benzisothiazolin (2b): IR (CCl_4 , stärkste Banden): 1620, 1595, 1446, 1376, 1340, 1300, 1250, 1176, 1155, 1132, 1070, 1042, 1024, 905, 728, 698, 650 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} 348 (log ϵ 3.87); (Methanol/1 N HCl 9:1) 339 (4.02). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.28$ (t, CH_3), 3.77 (q, CH_2), 6.7–7.5 (m, 9H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 13.5$ (CH_3), 40.9 (CH_2), 120.0 (C-5), 121.6 (R^2 C-2,4,6), 124.2 (C-7), 124.7 (C-3a), 127.4 (C-4), 129.0 (R^2 C-3,5), 129.8 (C-6), 140.6 (C-7a), 150.9 (R^2 C-1), 152.2 (C-3). – MS (70 eV): $m/e = 254$ (M^+).

Hydrochlorid 5b · Cl: IR (KBr): 2800 (breit), 1605, 1582, 1552, 1485, 1440, 1316, 1243, 1127, 1025, 765, 739, 732, 705 cm^{-1} .

6-Chlor-2-ethyl-3-phenylimino-1,2-benzisothiazolin (2c): IR (CCl_4): 1615, 1585, 1480, 1449, 1402, 1280, 1239, 1160, 1135, 1098, 897, 848, 695, 688 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} 357 (log ϵ 3.76), 294 (3.66), 235 (4.29); (Methanol/1 N HCl 9:1) 339 (3.94); 244 (4.35). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.31$ (t, CH_3), 3.83 (q, CH_2), 6.8–7.5 (m, 8H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 13.5$ (CH_3), 41.1 (CH_2), 119.7 (C-5), 121.5 (R^2 C-2,6), 122.0 (R^2 C-4), 123.3 (C-3a), 125.0 (C-7), 128.4 (C-4), 129.2 (R^2 C-3,5), 136.4 (C-6), 142.2 (C-7a), 150.5 (R^2 C-1), 151.5 (C-3).

3-(4-Chlorphenylimino)-2-ethyl-1,2-benzisothiazolin (2d): IR (KBr): 1592, 1572, 1583, 1454, 1443, 1337, 1310, 1249, 1173, 1154, 848, 839, 764, 730 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.37$ (t, CH_3), 3.83 (q, CH_2), 6.87 (d, R^2 2,6-H), 7.25 (d, R^2 3,5-H), 7.0–7.6 (m, 4H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 120.2$ (C-5), 123.0 (R^2 C-2,6), 124.4 (C-7), 124.6 (C-3a), 126.6 (R^2 C-4), 127.4 (C-4), 129.1 (R^2 C-3,5), 130.1 (C-6), 140.7 (C-7a), 149.6 (R^2 C-1), 152.5 (C-3).

Tab.: Benzisothiazolinsalze 5, 6

Verb.	Schmp. (°C), Sdp. °C/Torr Aussehen (umkrist. aus)	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	S	Cl
2b	138 – 140/0.01 gelblicher Sirup	84	$C_{15}H_{14}N_2S$ (254.3)	Ber. 70.84 Gef. 70.9	5.55 5.6	11.02 11.2		
5b · Cl	203 (Zers.)		$[C_{15}H_{15}N_2S]Cl$ (290.7)	Ber. 61.95 Gef. 61.8	5.20 5.3	9.63 9.4		12.19 12.2
2c	gelblicher Sirup ^{a)}	82	$C_{15}H_{15}ClN_2S$ (288.8)	Ber. 62.38 Gef. 62.1	4.54 4.6	9.70 9.5		
2d	84 (Ethanol) hellgelbe Prismen	59	$C_{15}H_{13}ClN_2S$ (288.8)	Ber. 62.38 Gef. 62.4	4.54 4.8	9.70 9.6		12.28 12.4
2e	140 ^{b)} (Methanol) hellgelbe Prismen	63	$C_{15}H_{14}N_2OS$ (270.3)	Ber. 66.64 Gef. 66.5	5.22 5.4	10.30 10.3	11.86 11.9	
5e · Cl	251 (Zers.)		$[C_{15}H_{15}N_2OS]Cl$ (306.8)	Ber. 58.72 Gef. 58.3	4.93 4.9	9.13 9.1	10.45 10.6	11.56 11.5
2f	98 ^{o)} (Ethanol) gelbe Prismen	70	$C_{17}H_{19}N_3S$ (297.4)	Ber. 68.65 Gef. 68.5	6.44 6.3	14.13 14.1		
2g	121 hellgelbe Rhomben	62	$C_{19}H_{14}N_2S$ (302.4)	Ber. 75.46 Gef. 75.0	4.67 5.0	9.27 8.9		9.76 9.5
5g · Cl	246 (Subl.) (Ethanol) gelbliche Blättchen		$[C_{19}H_{14}N_2S]Cl$ (338.8)	Ber. 65.69 Gef. 65.0	3.77 3.8	12.10 11.9		10.47 10.5
2k	192 (Dioxan) gelbliche Blättchen	69	$C_{19}H_{13}N_3O_2$ (347.4)	Ber. 65.69 Gef. 65.0	3.77 3.8	12.10 11.9		
3h	146 (Ethanol) hellgelbe Prismen	58	$C_{21}H_{18}N_2S$ (330.4)	Ber. 76.35 Gef. 76.4	5.49 5.4	8.48 8.1	9.70 9.5	
3i	102 (Ethanol) hellgelbe Prismen	31	$C_{20}H_{16}N_2OS$ (332.4)	Ber. 72.26 Gef. 72.2	4.85 4.9	8.43 8.2		
4a	99 (Ethanol) farblose Prismen	73	$C_{13}H_{10}N_2S$ (226.3)	Ber. 68.99 Gef. 68.7	4.45 4.4	12.38 12.5		
5a · ClO₄	207 (CHCl ₃) farblose Rhomben		$[C_{13}H_{11}N_2S]ClO_4$ (326.8)	Ber. 47.78 Gef. 47.6	3.39 3.4	8.57 8.4	9.81 9.1	10.85 10.7
6a · Cl	135 (Ethanol) farblose Prismen		$[C_{13}H_{11}N_2S]Cl$ (262.8)	Ber. 47.78 Gef. 47.6	3.39 3.4	8.57 8.4	9.81 9.1	10.85 10.7
6a · ClO₄	203 (Methanol) farblose Prismen		$[C_{13}H_{11}N_2S]ClO_4$ (326.8)	Ber. 47.78 Gef. 47.9	3.39 3.4	8.57 8.8	9.81 9.5	10.85 10.9

a) Gereinigt durch Chromatographie an Kieselgel 60 Merck. Laufmittel: Chloroform. – b) Umwandlung bei 92 – 94°C. – o) Umwandlung bei 52 – 54°C.

2-Ethyl-3-(4-hydroxyphenylimino)-1,2-benzisothiazolin (2e): IR (KBr): 1575, 1568, 1505, 1442, 1333, 1258, 1240, 1218, 835, 728 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} 340 ($\log \epsilon$ 3.77), 287 (3.56), 230 (4.17); (Methanol/1 N HCl 9:1) 339 (3.90), 235 (4.23). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 1.33 (t, CH_3), 3.86 (q, CH_2), 6.78 (s, R^2 2,3,5,6-H), 6.9–7.2 (m, 6,7-H), 7.3–7.5 (m, 4,5-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$, TMS): δ = 115.8 (R^2 C-3,5), 121.2 (C-5), 121.7 (R^2 C-2,6), 124.2 (C-7,3a), 126.4 (C-4), 130.1 (C-6), 140.6 (C-7a), 142.4 (R^2 C-1), 152.0 (C-3), 152.1 (R^2 C-4).

Hydrochlorid 5e · Cl: IR (KBr): 3100 (breit), 1610, 1587, 1555, 1514, 1442, 1435, 1280, 1216, 846, 730 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , TMS): δ = 1.58 (t, CH_3), 4.27 (q, CH_2), 6.93 (d, R^2 3,5-H), 6.95 (mc, 4-H), 7.32 (d, R^2 2,6-H), 7.35 (mc, 5-H), 7.77 (mc, 6-H), 8.10 (d/d, 7-H).

3-[4-(Dimethylamino)phenylimino]-2-ethyl-1,2-benzisothiazolin (2f): IR (KBr): 1600, 1508, 1439, 1330, 1293, 1242, 1218, 1183, 1162, 1145, 1125, 940, 818, 765, 728 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 1.33 (t, CH_3), 2.91 (s, NCH_3), 3.82 (q, CH_2), 6.81 (q, R^2 2,3,5,6-H), 6.8–7.2 (m, 4,5-H), 7.35 (m, 6,7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 13.5 (R^1 CH_3), 40.9 (CH_2), 41.4 (R^2 CH_3), 114.2 (R^2 C-3,5), 119.9 (C-5), 122.0 (R^2 C-2,6), 124.2 (C-7), 125.1 (C-3a), 127.5 (C-4), 129.7 (C-6), 140.6 (C-7a), 141.3 (R^2 C-1), 146.4 (R^2 C-4), 152.8 (C-3).

2-Phenyl-3-phenylimino-1,2-benzisothiazolin (2g): IR (KBr): 1603, 1570, 1478, 1440, 1313, 1300, 1267, 1247, 1087, 760, 752, 722, 693, 683 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 6.7–7.7 (m, 14H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 119.5 (C-5), 121.2 (R^2 C-2,6), 121.7 (R^2 C-4), 125.0 (C-7), 125.6 (C-3a und R^1 C-2,6), 126.3 (R^1 C-4), 127.5 (C-4), 128.7 und 128.8 (R^1 C-3,5 und R^2 C-3,5), 130.7 (C-6), 139.6 (R^1 C-1), 140.3 (C-7a), 149.4 (R^2 C-1), 150.7 (C-3). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, TMS): **5g** δ = 7.3–7.7 (m, 4,5-H), 7.48 (mc, R^2 5H), 7.72 (s, R^1 5H), 7.98 (mc, 6,7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, TMS): **5g** δ = 121.7 (C-5), 122.3 (C-3a), 128.4 (R^2 C-2,6), 128.8 (R^1 C-2,6), 129.0 (C-4), 129.4 (C-7), 131.8 (R^2 C-4), 132.1 (R^2 C-3,5), 133.0 (R^1 C-3,5), 134.3 (R^1 C-4), 134.8 (R^1 C-1), 136.0 (C-6), 136.7 (R^2 C-1), 146.4 (C-7a), 158.0 (C-3).

3-(4-Nitrophenylimino)-2-phenyl-1,2-benzisothiazolin (2k): IR (KBr): 1611, 1591, 1572, 1499, 1490, 1448, 1325, 1282, 1255, 1200, 1172, 1165, 1100, 1074, 1060, 964, 872, 856, 840, 717, 733, 693, 684 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 6.85 (d, R^2 2,6-H), 7.0–7.9 (m, 9H), 7.95 (d, R^2 3,5-H). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): **5k** δ = 7.55 (d, R^2 2,6-H), 7.68 (s, R^1 5H), 7.6–8.0 (m, 4,5-H), 8.12 (m, 6,7-H), 8.62 (d, R^2 3,5-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, TMS): **5k** δ = 122.2 (C-5), 123.1 (C-3a), 127.3 und 127.5 (R^2 C-2,6 und 3,5), 128.3 (R^1 C-2,6), 130.1 (C-7), 132.9 (R^1 C-3,5), 134.4 (R^1 C-1), 135.2 (C-6), 137.4 (R^1 C-4), 143.1 (R^2 C-1), 146.9 (C-7a), 148.5 (R^2 C-4), 156.7 (C-3).

2-(2,6-Dimethylphenyl)-3-phenylimino-1,2-benzisothiazolin (3h): IR (KBr): 3090, 3050, 2750 (breit), 1592, 1562, 1492, 1450, 1435, 1365, 1319, 1274, 1165, 1024, 954, 789, 754, 732, 690 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 2.27 (s, CH_3), 6.6–7.3 (m, 10H), 7.5 (mc, 5,6-H).

2-(4-Methoxyphenyl)-3-phenylimino-1,2-benzisothiazolin (3i): IR (KBr): 1615, 1583, 1500, 1480, 1455, 1323, 1290, 1242, 1160, 1110, 1020, 820, 717, 705, 691 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 3.74 (s, CH_3), 6.76 (d, R^2 3,5-H), 7.40 (d, R^2 2,6-H), 6.7–7.5 (m, 4H).

3-Phenylamino-1,2-benzisothiazol (4a): IR (KBr): 3380, 1606, 1600, 1570, 1545, 1500, 1444, 1428, 1345, 1318, 769, 746, 740, 733, 716, 688 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} 332 ($\log \epsilon$ 3.94), 265 (4.20), 239 (4.41). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 6.8–7.5 (m, 5,6-H und R^1 3,4,5-H), 7.5–7.9 (m, 4,7-H und R^1 2,6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , TMS): δ = 119.2 (R^1 C-2,6), 120.8 (C-5), 122.6 (R^1 C-4), 122.9 (C-4), 125.0 (C-7), 128.6 (C-3a), 129.1 (C-6), 129.5 (R^1 C-3,5), 142.5 (R^1 C-1), 151.5 (C-7a), 156.7 (C-3).

Hydrochlorid 6a · Cl: IR (KBr): 2900 (breit), 2600, 1611, 1580, 1494, 1451, 1435, 1340, 1315, 1126, 775, 744, 739, 685 cm^{-1} . – UV (Methanol/1 N HCl 9:1): λ_{max} 332 ($\log \epsilon$ 3.94), 265 (4.20),

239 (4.41). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, TMS): $\delta = 7.58$ (s, R^1 5H), 7.6–8.1 (m, 5,6,7-H), 8.38 (d, 4-H).

Perchlorat 6a · ClO_4 : IR (KBr): 3250 (breit), 1618, 1582, 1563, 1523, 1495, 1464, 1449, 1436, 1323, 1080 (breit, ClO_4), 958, 926, 774, 756, 751, 739, 714, 695, 655 cm^{-1} . – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, TMS): $\delta = 121.8$ (C-3 a), 122.4 (C-5), 126.1 (C-4), 126.5 (R^1 C-2,6), 129.3 (C-7), 131.4 (R^1 C-4), 132.5 (R^1 C-3,5), 135.4 (R^1 C-1), 136.6 (C-6), 146.7 (C-7 a), 158.8 (C-3).

3-Amino-2-phenyl-1,2-benzisothiazolium-perchlorat (5a · ClO_4)

Umlagerung 6a \rightleftharpoons **5a**: 800 mg **6a** · Cl werden in 4 ml Trifluoressigsäure gelöst. Bei 50°C erfolgt innerhalb von 10 Tagen eine Umlagerung, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verfolgt werden kann ($\delta = 7.58$ nimmt ab, $\delta = 7.72$ nimmt zu). Als Katalysator werden zur Umlagerung 8 mg 2-Mercapto-*N*-phenylbenzamidin zugesetzt. Die Lösung wird eingeeengt und mit 30proz. Perchlorsäure **5a** · ClO_4 gefällt. Aus Chloroform farblose Rhomben, Schmp. 207°C. – IR (KBr): 3390, 3340, 3200, 1645, 1600, 1590, 1572, 1490, 1450, 1080 (ClO_4), 776, 760, 745, 691 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, TMS): $\delta = 7.5$ –8.1 (5,6,7-H), 7.72 (s, R^1 5H), 8.38 (d, 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, TMS): $\delta = 121.6$, 122.7 (C-5 und 3 a), 126.7 (C-4), 128.2 (R^1 C-2,6), 129.6 (C-7), 132.8 (R^1 C-3,5), 134.0 (R^1 C-1 und 4), 136.8 (C-6), 145.0 (C-7 a), 159.6 (C-3).

Spektroskopischer Nachweis der Umlagerungen

Umlagerung 3h \rightleftharpoons **2h**: 100 mg **3h**/ml CDCl_3 (CD_3OD) läßt man bei 50°C stehen. Nach 3 (0.5) h ist ein Gleichgewicht erreicht mit 25 (22) % **2h**. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): **3h** $\delta = 2.27$ (s, CH_3), **2h** 2.05 (s, CH_3); (CD_3OD , TMS): **3h** 2.28 (s, CH_3), **2h** 2.23 (s, CH_3).

Das Lösungsmittel wird rasch abgedampft und der Rückstand in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ aufgenommen. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, TMS): **6h** $\delta = 2.40$ (s, CH_3), 7.3–7.8 (m, 10H), 8.03 (mc, 6,7-H); **5h** 2.30 (s, CH_3), 7.80 (s, 5H von R^1). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): **6h** $\delta = 18.1$ (CH_3), 121.8 (C-5), 122.3 (C-3 a), 128.7 (R^1 C-2,6), 129.3, 129.4 (C-4,7), 131.8 (R^1 C-4), 132.0, 132.1 (R^1 C-3,5 und R^2 C-3,5), 134.6 (R^2 C-4), 135.8 (C-6), 135.9 (R^2 C-1), 136.7 (R^1 C-1), 139.1 (R^2 C-2,6), 146.8 (C-7 a), 158.0 (C-3); **5h** 18.5 (CH_3), 121.9 (C-5 oder 3 a), 129.0 (R^1 C-2,6), 131.2 (R^2 C-3,5), 133.3 (R^1 C-3,5), 133.5 (R^1 C-4), 133.7 (R^1 C-1), 146.5 (C-7 a).

Umlagerung 3i \rightleftharpoons **2i**: 100 mg **3i**/ml CD_3OD läßt man bei 20°C stehen. Nach 1 h ist ein Gleichgewicht erreicht mit 22% **2i**. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , TMS): **3i** $\delta = 3.75$ (OCH_3); **2i** 3.68 (OCH_3).

Man setzt der Lösung einige Tropfen $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ zu, dampft ab und nimmt in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ auf (ohne Säurezusatz wird fast reines **3i** zurückerhalten). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, TMS): **6i** $\delta = 4.02$ (s, OCH_3), 7.27 (d, R^2 3,5-H), 7.2–7.7 (m, 8H), 7.69 (d, R^2 2,6-H), 8.00 (mc, 6,7-H); **5i** 4.02 (s, OCH_3), 7.72 (R^1 , 5H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, TMS): **6i** $\delta = 57.0$ (OCH_3), 117.9 (R^2 C-3,5), 121.6 (C-5), 122.0 (C-3 a), 127.3 (R^2 C-1), 128.3 (R^1 C-2,6), 128.8 (C-4), 129.1 (C-7), 130.5 (R^2 C-2,6), 131.5 (R^1 C-4), 131.8 (R^1 C-3,5), 136.1 (R^1 C-1), 136.4 (C-6), 146.2 (C-7 a), 158.1 (C-3), 163.7 (R^2 C-4); **5i** 117.3 (R^2 C-3,5), 122.1 (C-3 a), 128.8 (R^1 C-2,6), 129.6 (R^2 C-1), 130.0 (R^2 C-2,6), 132.7 (R^1 C-3,5), 133.9 (R^1 C-4), 134.7 (R^1 C-1), 161.4 (R^2 C-4).

Die *Umlagerung 5i* \rightleftharpoons **6i** erfolgt bei 50°C auch sehr langsam innerhalb 3 Wochen in Trifluoressigsäure.

Umlagerung 5b \rightleftharpoons **6b**: 100 mg **2b**/ml $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ läßt man bei 50°C stehen. Nach 14 Tagen ist ein Gleichgewicht erreicht mit einem Anteil von 15% **6b**. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, TMS): **5b** $\delta = 1.75$ (t, CH_3), 4.40 (q, CH_2), 7.1–7.7 (m, 4,5-H), 7.55 (s, R^2 5H), 7.7–8.0 (m, 6,7-H); **6b** 1.40 (t, CH_3), 3.87 (d/q, CH_2 , $J_{\text{NH},\text{CH}_2} = 6.0$ Hz), 7.75 (R^2 5H), 8.50 (d, 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, TMS): **5b** $\delta = 14.1$ (CH_3), 46.6 (CH_2), 121.6 (C-5), 123.1 (C-3 a), 127.8 (R^2 C-2,6), 128.3 (C-4), 128.5 (C-7), 131.0 (R^2 C-4), 131.7 (R^2 C-3,5), 135.3 (C-6), 136.6 (R^2 C-1), 144.9 (C-7 a), 156.6 (C-3); **6b** 15.0 (CH_3), 42.0 (CH_2), 122.2 (C-5 oder 3 a), 127.5 (R^2 C-4), 128.9 (R^2 C-2,6), 129.3 (C-7), 132.4 (R^2 C-3,5), 133.7 (R^2 C-1), 136.0 (C-6), 145.2 (C-7 a), 158.2 (C-3).

Umlagerung 5c \rightleftharpoons *6c*: 100 mg **2c**/ml $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ läßt man bei 50°C stehen. Nach 14 Tagen ist ein Gleichgewicht erreicht mit einem Anteil von 15% **6c**. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, TMS): **5c** δ = 1.73 (t, CH_3), 4.36 (q, CH_2), 7.13 (d, 4-H), 7.40 (d/d, 5-H), 7.65 (mc, R^2 5-H), 7.98 (d, 7-H); **6c** 1.37 (t, CH_3), 3.77 (d/q, CH_2 , $J_{\text{NH},\text{CH}_2} = 6.0$ Hz), 7.78 (s, R^2 5-H), 8.44 (d, 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, TMS): **5c** δ = 14.1 (CH_3), 46.8 (CH_2), 121.5 (C-5), 121.7 (C-3a), 128.1 (R^2 C-2,6), 129.5 (C-4), 129.9 (C-7), 131.7 (R^2 C-4), 132.2 (R^2 C-3,5), 136.4 (R^2 C-1), 143.6 (C-6), 146.3 (C-7a), 156.5 (C-3); **6c** 15.1 (CH_3), 42.3 (CH_2), 120.8 (C-3a), 128.7 (C-4), 129.0 (R^2 C-2,6), 130.6 (C-7), 132.7 (R^2 C-3,5), 134.2 (R^2 C-4), 134.9 (R^2 C-1), 144.3 (C-6), 146.8 (C-7a), 158.0 (C-3).

Umlagerung 5d \rightleftharpoons *6d*: 100 mg **2d**/ml $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ werden bei 50°C gehalten. Nach 14 Tagen ist ein Gleichgewicht erreicht mit einem Anteil von 12% **6d**. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, TMS): **5d** δ = 1.73 (t, CH_3), 4.40 (q, CH_2), 7.2–7.7 (m, 6-H), 7.95 (mc, 6,7-H); **6d** 1.40 (t, CH_3), 3.80 (q, CH_2), 8.45 (d, 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, TMS): **5d** δ = 14.3 (CH_3), 46.9 (CH_2), 121.9 (C-5), 123.2 (C-3a), 128.4 (C-4), 128.9 (C-7), 129.9 (R^2 C-2,6), 132.2 (R^2 C-3,5), 135.4 (R^2 C-1), 135.8 (C-6), 137.7 (R^2 C-4), 145.3 (C-7a), 156.6 (C-3); **6d** 15.1 (CH_3), 42.4 (CH_2), 122.2 (C-5), 127.8 (C-4), 129.7 (C-7), 130.5 (R^2 C-2,6), 132.9 (R^2 C-3,5), 133.6 (R^2 C-1), 136.5 (C-6), 141.0 (R^2 C-4), 145.6 (C-7a), 158.7 (C-3).

Umlagerung 5e \rightleftharpoons *6e*: 100 mg **2e**/ml $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ läßt man bei 50°C stehen. Nach 14 Tagen ist ein Gleichgewicht erreicht mit einem Anteil von 20% **6e**. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, TMS): **5e** δ = 1.72 (t, CH_3), 4.40 (q, CH_2), 7.0–7.6 (R^2 4H und 4,5-H), 7.7–8.1 (m, 6,7-H); **6e** 1.47 (t, CH_3), 3.77 (d/q, CH_2 , $J_{\text{NH},\text{CH}_2} = 5.5$ Hz), 8.45 (d, 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, TMS): **5e** δ = 14.3 (CH_3), 46.8 (CH_2), 119.0 (R^2 C-3,5), 121.8 (C-5), 123.3 (C-3a), 128.7 (C-4), 128.9 (C-7), 130.2 (R^2 C-2,6), 130.4 (R^2 C-1), 135.6 (C-6), 145.1 (C-7a), 157.1 (C-3 und R^2 C-4); **6d** 15.3 (CH_3), 42.20 (CH_2), 119.5 (R^2 C-3,5), 122.3 (C-3a), 127.8 (R^2 C-1), 128.0 (C-4), 129.6 (C-7), 130.9 (R^2 C-2,6), 136.3 (C-6), 145.7 (C-7a), 158.8 (C-3), 159.7 (R^2 C-4).

5e · Cl setzt sich mit 8% **6e** · Cl in methanolischer Lösung bei 50°C ins Gleichgewicht. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): **5e** · Cl δ = 1.58 (t, CH_3), 4.37 (q, CH_2), 6.93 (d, R^2 3,5-H), 6.95 (d/d, 4-H), 7.32 (d, R^2 2,6-H), 7.35 (d/d, 5-H), 7.77 (d/d/d, 6-H), 8.10 (d/d, 7-H); **6e** · Cl 1.32 (CH_3).

Umlagerung 5f \rightleftharpoons *6f*: 100 mg **2f**/ml $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ läßt man bei 50°C stehen. Nach 14 Tagen ist ein Gleichgewicht erreicht mit einem Anteil von 5% **6f**. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, TMS): **5f** δ = 1.79 (t, R^1 CH_3), 3.59 (s, R^2 CH_3), 4.50 (q, CH_2), 7.3–8.2 (m, 8-H); **6f** 1.46 (t, R^1 CH_3), 3.42 (s, R^2 CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, TMS): **5f** δ = 14.5 (R^1 CH_3), 47.6 (CH_2), 49.2 (R^2 CH_3), 122.3 (C-5), 123.3 (C-3a), 124.0 (R^2 C-3,5), 127.8 (C-4), 128.8 (R^2 C-2,6), 129.2 (C-7), 136.2 (C-6), 140.6, 142.9 (R^2 C-1 und 4), 145.9 (C-7a), 156.2 (C-3).

Literatur

- 1) H. Böshagen, Chem. Ber. **99**, 2566 (1966).
- 2) H. Böshagen und W. Geiger, Chem. Ber. **109**, 659 (1976).
- 3) J. Faust und R. Mayer, Z. Naturforsch., Teil B **20**, 712 (1965).
- 4) W. Geiger, H. Böshagen und H. Medenwald, Chem. Ber. **102**, 1961 (1969).