

40. Einige Bestrahlungsexperimente mit 2,1-Benzisothiazolen¹⁾

von Barry Jackson²⁾ und Hans Schmid†

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistr. 76, CH-8001 Zürich

und Hans-Jürgen Hansen³⁾

Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg, Pérolles, CH-1705 Fribourg

(13. X. 78)

Some Irradiation Experiments with 2,1-Benzisothiazoles

Summary

2,1-Benzisothiazole (**1**) on irradiation with a mercury high-pressure lamp in benzene/diethylamine yields, after acetylation, 2-acetylamino-benzaldehyde (**3**; *Scheme 1*). Similarly, irradiation of 3-chloro-2,1-benzisothiazole (**2**) in benzene/diethylamine leads to a mixture of 3-dimethylamino-2,1-benzisothiazole (**6a**) and *N,N*-diethyl-thioanthranilamide (**7a**; *Scheme 2*). Benzisothiazole **6a**, on irradiation, is not transformed into **7a**. On the other hand, when **2** is irradiated in methanol a mixture of 3-methoxy-2,1-benzisothiazole (**4a**) and methyl anthranilate (**5a**; *Scheme 2*) is obtained. In this case, **4a** on irradiation in methanol or ethanol also yields **5a**. No exchange of the methoxy group in **4a** is observed when the irradiation is performed in ethanolic solution. Thus, 2,1-benzisothiazoles **1**, **2** and **4a** react photochemically by *N,S*-bond cleavage and hydrogen-atom abstraction from the solvent (*Scheme 3*). 3-Chloro-2,1-benzisothiazole (**2**) shows a second photoreaction, *i.e.* nucleophilic exchange of the chloro substituent by methanol or diethyl amine. The latter reaction can also be observed thermally, *e.g.* in boiling methanol in the presence of methoxide ions.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Photoreaktionen von 1*H*- und 2*H*-Indazolen, 2,1-Benzisoxazolen (Anthranilen) und 1,2-Benzisoxazolen in stark sauren Lösungen (vgl. [1-3]) war es von Interesse, auch die Photolyse von 2,1-Benzisothiazolen zu studieren.

Die Bestrahlung von 2,1-Benzisothiazol (**1**)⁴⁾ in 96proz. Schwefelsäure führte hauptsächlich zur Schwefelabscheidung und nach Aufarbeitung und Acetylierung

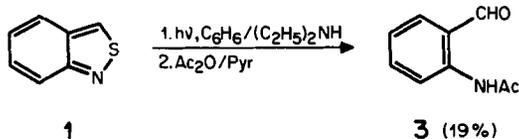
¹⁾ 61. Mitt. über Photoreaktionen; 60. Mitt. s. [1].

²⁾ Die Versuche wurden 1970 ausgeführt; gegenwärtige Adresse: Lonza AG, CH-3930 Visp/VS.

³⁾ Korrespondenzautor.

⁴⁾ Wir erhielten **1** nach der Methode von Davis *et al.* [4] (vgl. auch [5]) durch 10stdg. Kochen von *o*-Toluidin mit Thionylchlorid in Xylol, stellten aber fest, dass sich bei Ausdehnung der Reaktionsdauer auf 48 Std. 3-Chlor-2,1-benzisothiazol (**2**, 10%) und in geringen Mengen (4%) 3,5-Dichlor-2,1-benzisothiazol bildeten (vgl. [4] [6]).

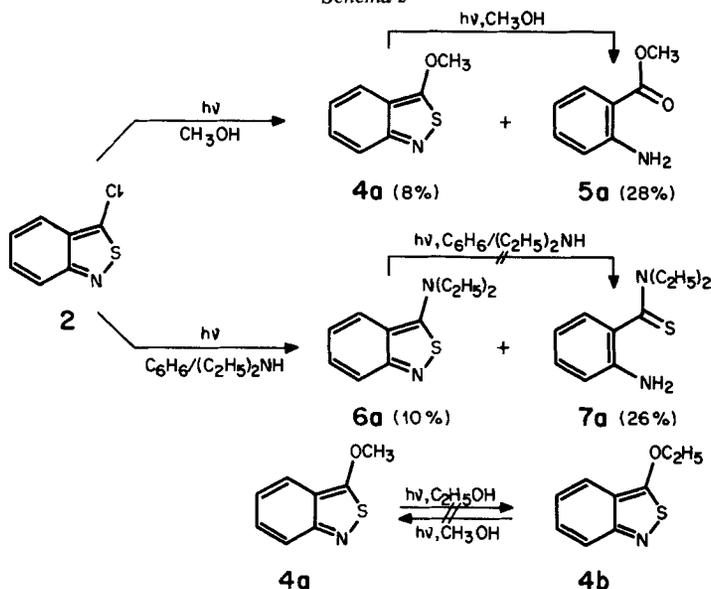
Schema 1



wurde der erwartete 2-Acetylamo-5-acetoxybenzaldehyd (vgl. [3]) nur in geringer Menge isoliert (Fussnote 6) in [7]). Auch Bestrahlungsversuche mit **1** in Benzol oder Methanol lieferten ausser Schwefel keine Photoprodukte in isolierbaren Mengen, unabhängig davon, ob eine Quecksilber-Hochdrucklampe mit Quarz- oder Pyrexfilter verwendet wurde. Ein besseres Resultat wurde bei der Bestrahlung (Pyrexfilter) von **1** in Benzol in Gegenwart von Diäthylamin erzielt. Nach Acetylierung des Rohproduktes mit Essigsäureanhydrid/Pyridin ($\text{Ac}_2\text{O}/\text{Pyr}$) wurden 19% 2-Acetylamo-benzaldehyd (**3**) erhalten (Schema 1). Nach der Anregung von **1** muss der Isothiazolring also an der *N,S*-Bindung geöffnet und nach Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen der primär entstandene Thioaldehyd hydrolysiert worden sein⁵).

Weitere Bestrahlungsexperimente, die wir vor allem mit 3-Chlor-2,1-benzisothiazol (**2**) ausführten⁶), sind in Schema 2 zusammengefasst. In keinem Fall

Schema 2



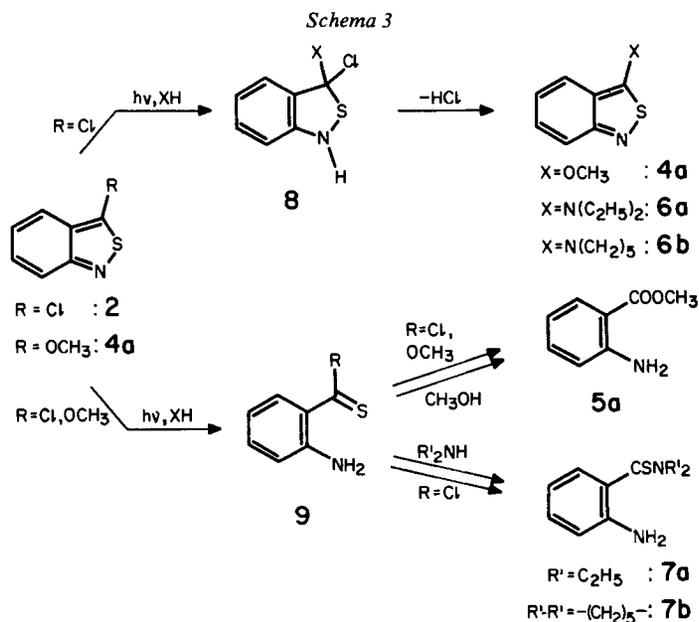
⁵) Yonezawa *et al.* [8] berichteten vor einiger Zeit über eine analoge Reaktion von 5-Chlor-3-phenyl-2,1-benzisothiazol, aus dem bei der Bestrahlung in Methanol 2-Amino-5-chlorbenzophenon (31%) erhalten wurde.

⁶) Bei den Bestrahlungsversuchen kam es in der Regel zu Schwefelabscheidungen, bei den Versuchen in Gegenwart von sekundären Aminen auch zur Ausfällung der entsprechenden Ammoniumchloride, so dass **2** nie vollständig umgesetzt wurde. Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf die eingesetzte Menge von **2**.

traten die beobachteten Produkte bei entsprechenden Dunkelversuchen auf. Die Bestrahlung von **2** in Methanol ergab 3-Methoxy-2,1-benzisothiazol (**4a**) und Anthranilsäure-methylester (**5a**). 3-Methoxy-2,1-benzisothiazol (**4a**) und das Äthoxyderivat **4b** wurden auch in einer Grundzustandsreaktion, nämlich durch Kochen von **2** in Methanol bzw. Äthanol in Gegenwart von Natrium-methanolat bzw. -äthanolat in ca. 75% Ausbeute erhalten⁷⁾. Die Bestrahlung von **4a** in Methanol oder Äthanol führte ebenfalls zum Anthranilsäure-methylester (**5a**). Beim Experiment in Äthanol trat weder im Reaktanden noch im Produkt ein Austausch der Methoxy- gegen die Äthoxygruppe ein. Auch die Bestrahlung von **4b** in Methanol verlief ohne Austausch des Äthoxy- gegen den Methoxyrest.

Bestrahlungsexperimente mit **2** in Benzol/Diäthylamin 7:1 verliefen ähnlich wie die in Methanol, indem als Hauptprodukt *N,N*-Diäthyl-thioanthranilamid (**7a**) und als Nebenprodukt 3-Diäthylamino-2,1-benzisothiazol (**6a**) isoliert wurden⁸⁾. Nur gelang es in diesem Falle nicht, **6a** photochemisch in **7a** überzuführen. Ebenso erwies sich 3-Piperidino-2,1-benzisothiazol (**6b**) als photochemisch unreaktiv, wengleich bei der Bestrahlung von **2** in Benzol/Piperidin 7:1 ein ca. (4:1)-Gemisch aus dem Thioanthranilamid **7b** und Benzisoxazolin **6b** entstand. Auch 3-Morpholino-2,1-benzisothiazol (**6c**), das zu Vergleichszwecken hergestellt wurde, erwies sich unter den Bestrahlungsbedingungen von **2** als weitgehend stabil.

Wir schliessen daraus, dass für **2** nach der Anregung offenbar zwei Reaktionen offenstehen. Die eine besteht in der Aufnahme einer XH-Molekel (XH=ROH,



7) Bezüglich nukleophiler Substitutionsreaktionen an 3-Chlor-2,1-benzisothiazolen s. auch [6] [9].

8) Die Struktur der Verbindungen des Typs **6** und **7** wurde durch unabhängige Synthesen sichergestellt (vgl. exper. Teil).

R_2NH) an C(3). Das dabei entstehende Additionsprodukt **8** (Schema 3) spaltet Chlorwasserstoff ab und geht in die Produkte **4a**, **6a** bzw. **6b** über. Da die Austauschreaktion basenkatalysiert auch im Grundzustand eintritt, könnte sie eine Reaktion des tiefsten angeregten Singulett-Zustandes oder die Reaktion eines höher angeregten Schwingungszustandes des Grundzustandes von **2** darstellen. Die andere Reaktion, möglicherweise vom Triplett-Zustand ausgehend, besteht in der Spaltung der N,S-Bindung. Dabei könnte intermediär 2-Chlorthiocarbonyl-phenylnitren im Triplett-Zustand entstehen⁹⁾, aus dem sich unter Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel die Aminoverbindung **9** ($R=Cl$) bildet. Die weitere Reaktion mit den XH-Substraten (CH_3OH , R_2NH) ergibt dann die beobachteten Produkte **5a** bzw. **7a** und **7b**. Der Reaktionsweg zu **9** ($R=H$, CH_3O) wird offenbar auch vom 2,1-Benzisothiazol (**1**) selbst (vgl. auch Fussnote 5)) und vom 3-Methoxy-2,1-benzisothiazol (**4a**) nach der Anregung eingeschlagen, während die 3-dialkylamino-substituierten 2,1-Benzisothiazole **6a-c** keine Reaktion dieser Art zeigen.

Wir danken der analytischen Abteilung des Organisch-chemischen Institutes der Universität Zürich für Analysen und Spektren und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Siehe [2] [3].

1. Herstellung der 2,1-Benzisothiazole. - 1.1. 2,1-Benzisothiazol (**1**) wurde nach Davis et al. [4] bereitet und über das Pikrat (Smp. 123-124°; vgl. [12]) gereinigt und nach KR.-Destillation bei 120-125°/10 Torr als blassgelbes Öl erhalten, R_f 0,3 (Benzol)¹⁰⁾. - ¹H-NMR.: In Übereinstimmung mit Literaturangaben [5] [13].

C_7H_5NS	Ber. C 62,19	H 3,72	N 10,36	S 23,72%
(135,19)	Gef. „ 62,50	„ 4,00	„ 10,40	„ 23,80%

1.2. 3-Chlor-2,1-benzisothiazol (**2**). Zu 26,7 g (0,25 mol) *o*-Toluidin in 120 ml *p*-Xylol wurden langsam 64 ml Thionylchlorid getropft. Dann wurde das Gemisch 24 Std. unter Rückfluss gekocht und nach Zugabe von weiteren 100 ml Thionylchlorid nochmals 24 Std. gekocht. Die gebildete Suspension wurde mit 400 ml 38proz. Salzsäure 1 Std. gerührt, die wässrige Phase abgetrennt, mit Hexan gewaschen, mit 1600 ml Wasser versetzt und mit Benzol extrahiert. Nach dem Abdampfen des Benzols blieb ein dunkelbraunes Öl zurück, aus dem sich beim Verrühren mit Methanol Kristalle abschieden, welche nach Umkristallisation aus Methanol in gelben Nadeln vom Smp. 79-81° erhalten wurden: 2,1 g (4%) 3,5-Dichlor-2,1-benzisothiazol (vgl. [6] [9b]), R_f 0,5 (Benzol). - UV. (Äthanol): 225 (4,41), 293 (3,90), 305,5 (3,98), 334 (3,80), 347 Sch. (3,7). - ¹H-NMR. (CCl_4): 7,59 (*d*, $J(7,6)=8$, H-C(7)); 7,54 (*d*, $J(4,6)=2$, H-C(4)); 7,27 (*d* × *d*, H-C(6)).

$C_7H_3Cl_2NS$	Ber. C 41,20	H 1,48	Cl 34,75	N 6,86	S 15,71%
(204,09)	Gef. „ 41,70	„ 1,71	„ 34,70	„ 6,95	„ 16,60%

Die methanolischen Mutterlaugen (s.o.) wurden eingeengt und mit Pikrinsäure in Methanol versetzt. Das erhaltene Pikrat wurde aus Methanol umkristallisiert und mit 5proz. NaOH-Lösung zerlegt. Nach KR.-Destillation bei ca. 120°/10 Torr wurden 4,5 g (10%) **2** als gelbes Öl erhalten (vgl. [6] [14] [15]), R_f 0,4 (Benzol). - UV. (Äthanol): 222 (4,15), 290 (3,78), 302,5 (3,88), 327 (3,65),

⁹⁾ 2,1-Benzisoxazole bilden photochemisch 2-Acyl-phenylnitrene im Singulett-Zustand, die in protischen Lösungsmitteln zu Azepionen weiterreagieren (vgl. [10] [11] sowie [3]).

¹⁰⁾ Alle DC. an Kieselgel; s. [2] [3].

341 Sch. (3,5). - $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 7,65 ($d \times d$, $J(7,6) = 8$, $J(7,5) = 2$, $\text{H-C}(7)$); 7,55 ($d \times d$, $J(4,5) = 8$, $J(4,6) = 2$, $\text{H-C}(4)$); 7,32 (*ca.* $t \times d$, $\text{H-C}(6)$); 7,13 (*ca.* $t \times d$, $\text{H-C}(5)$).

$\text{C}_7\text{H}_4\text{ClNS}$	Ber. C 49,56	H 2,38	Cl 20,90	N 8,26	S 18,90%
(169,64)	Gef. ,, 49,70	,, 2,40	,, 20,90	,, 7,90	,, 18,60%

1.3. 3-Methoxy-2,1-benzisothiazol (**4a**). 200 mg (1,18 mmol) **2** wurden in 40 ml Methanol, das 100 mg (1,85 mmol) Natrium-methanolat enthielt, 48 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Abdampfen des Methanols wurde der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Benzol/Essigester 3:1). Es wurden 150 mg (77%) **4a** in gelben Kristallen vom Smp. 59–61° (vgl. [9a]) erhalten, Rf 0,45 (Benzol/Essigester 3:1). - UV. (Äthanol): 222 (4,62), 281 (3,74), 294 (3,74), 337 (3,88). - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 7,46 (2 überlagerte $d \times d$, $\text{H-C}(7)$ und $\text{H-C}(4)$); 7,22 (*ca.* $t \times d$, $J(6,5) \approx J(6,7) \approx 8$, $J(6,4) = 2$, $\text{H-C}(6)$); 6,88 (*ca.* $t \times d$, $\text{H-C}(5)$); 4,15 (*s*, CH_3O).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{NOS}$	Ber. C 58,16	H 4,27	N 8,48	S 19,41%
(165,22)	Gef. ,, 58,00	,, 4,28	,, 8,31	,, 19,10%

1.4. 3-Äthoxy-2,1-benzisothiazol (**4b**). 200 mg (1,18 mmol) **2** wurden gemäss 1.3 mit Äthanol/Natrium-Äthanolat umgesetzt und das Rohprodukt durch Chromatographie gereinigt. Nach KR.-Destillation bei *ca.* 120°/11 Torr wurden 140 mg **4b** als gelbes Öl erhalten (vgl. [6] [9b]), Rf 0,45 (Benzol/Essigester 3:1). - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 7,49 (2 überlagerte $d \times d$, $\text{H-C}(7)$ und $\text{H-C}(4)$); 7,24 (*ca.* $t \times d$, $J(6,5) \approx J(6,7) \approx 8$, $J(6,4) = 2$, $\text{H-C}(6)$); 6,90 (*ca.* $t \times d$, $\text{H-C}(5)$); 4,28 (*qa*, $J = 7$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,52 (*t*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NOS}$	Ber. C 60,30	H 5,07	N 7,81	S 17,89%
(179,25)	Gef. ,, 60,60	,, 5,16	,, 7,81	,, 17,80%

1.5. 3-Diäthylamino-2,1-benzisothiazol (**6a**) und *N,N*-Diäthyl-thioanthranilamid (**7a**). 1.5.1. *N,N*-Diäthyl-*o*-nitrothiobenzamid, 44,5 g (0,2 mol) *N,N*-Diäthyl-*o*-nitrobenzamid (Smp. 47–48°, aus Hexan/Benzol; bereitet aus *o*-Nitrobenzoylchlorid und Diäthylamin) wurden in 100 ml Pyridin gelöst und mit 44,5 g Phosphorpentasulfid 2 Std. unter Rückfluss gekocht und in 1 l Wasser eingegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mit 900 ml Benzol/Wasser 1:2 während 3 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei alles Material in Lösung ging. Aus der Benzolphase wurde ein gelber Festkörper erhalten, der aus Benzol/Hexan umkristallisiert wurde: 38,3 g (80%) gelbe Nadeln vom Smp. 96–96°, Rf 0,6 (Essigester/Benzol 7:3).

1.5.2. Reduktive Cyclisierung (vgl. [16]). 33 g (0,14 mol) *N,N*-Diäthyl-*o*-nitrothiobenzamid wurden fein pulverisiert in 400 ml 38proz. Salzsäure suspendiert. Dazu wurde innerhalb von 1,5 Std. unter Rühren eine Lösung von 70 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 70 ml 38proz. Salzsäure getropft. Nach weiteren 3 Std. Rühren wurde auf 0° gekühlt, der Festkörper abfiltriert, mit Benzol gewaschen, in Wasser suspendiert und mit 50proz. wässriger KOH-Lösung versetzt. Es wurde mit Benzol extrahiert, die Benzolphase gewaschen und eingedampft. Es wurden 25 g (88%) gelbes Öl erhalten, das laut DC. aus zwei Komponenten bestand. 500 mg Öl wurden durch präp. DC. (Benzol/Äther 1:1) aufgetrennt in 400 mg (70%) **6a** und 50 mg (9%) **7a**. **6a**: Rf 0,55 (Benzol/Äther, 1:1). - UV. (Äthanol): 234 (4,36), 277 (3,31), 285 Sch. (3,3), 298 Sch. (3,04), 385 (3,75). - $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 7,36 ($d \times d$, $J = 8$ und 2, $\text{H-C}(7)$); 2,47 ($d \times d$, $J = 8$ und 2, $\text{H-C}(4)$); 7,08 (*ca.* $t \times d$, $\text{H-C}(6)$); 6,70 (*ca.* $t \times d$, $\text{H-C}(5)$); 3,56 (*qa*, $J = 7$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$); 1,23 (*t*, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$	Ber. C 64,04	H 6,84	N 13,58	S 15,54%
(206,32)	Gef. ,, 64,00	,, 6,73	,, 13,40	,, 15,60%

7a: Rf 0,60 (Benzol/Äther 1:1). - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 6,96 und 6,74 (je *t* mit Feinstr., $\text{H-C}(4)$ und $\text{H-C}(5)$); 6,55 (2 überlagerte $d \times d$, $\text{H-C}(3)$ und $\text{H-C}(6)$); 4,06 und 3,35 (2 *qa* mit Feinstr., $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$); 1,34 und 1,10 (2 *t*, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$	Ber. C 63,42	H 7,74	N 13,44	S 15,40%
(208,34)	Gef. ,, 63,30	,, 7,80	,, 13,80	,, 16,10%

1.6. 3-Piperidino-2,1-benzisothiazol (**6b**) und *N,N*-Pentamethylthioanthranilamid (**7b**). Es wurde wie unter 1.5 beschrieben verfahren und *N,N*-Pentamethylen-*o*-nitrobenzamid (Smp. 51–52° aus Benzol/Hexan) mit Phosphorpentasulfid zum entsprechenden Thiobenzamid (80%; gelbe Kuben aus Benzol/Hexan, Smp. 115–117°) umgesetzt, das mit Zinn(II)chlorid reduziert wurde. Es wurde in

43% Ausbeute ein Gemisch von **6b** und **7b** erhalten, aus welchem durch Chromatographie an Kieselgel neben 10 g Mischfraktionen 2,9 g reines **6b** und 200 mg reines **7b** abgetrennt wurden. **6b**: blassgelbe Plättchen, Smp. 51–52° (Äther), Rf 0,60 (Benzol/Äther 1:1). - UV. (Äthanol): 234 (4,43), 287 (3,23), 300 (3,22), 371 (3,82). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,58 (*d* × *d*, *J* = 8 und 2, H-C(7)); 7,67 (*d* × *d*, *J* = 8 und 2, H-C(4)); 7,28 (*ca. t* × *d*, H-C(6)); 6,95 (*ca. t* × *d*, H-C(5)); 3,45 (*m*, 4 H, 2 H-C(2') und 2 H-C(6')); 6,16 (br. *s*, NH₂), 1,8 (*m*, 6 H, 2 H-C(3'), 2 H-C(4') und 2 H-C(5')).

C ₁₂ H ₁₄ N ₂ S	Ber. C 66,01	H 6,46	N 12,83	S 14,69%
(218,33)	Gef. „ 65,80	„ 6,60	„ 13,10	„ 14,40%

7b. Gelbes Öl, Rf 0,55 (Benzol/Äther 1:1). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,3–6,65 (*m*, 4 arom. H); 6,06 (br. *s*, NH₂); 4,32 und 3,46 (je 1 br. *t*, 2 H-C(2') und 2 H-C(6')); 1,7 (br. *m*, 6 H, 2 H-C(3'), 2 H-C(4') und 2 H-C(5')).

C ₁₂ H ₁₆ N ₂ S	Ber. C 65,41	H 7,32	N 12,71	S 14,55%
(220,34)	Gef. „ 65,50	„ 7,58	„ 12,70	„ 14,60%

1.7. *3-Morpholino-2,1-benzisothiazol (6c)* wurde wie voranstehend beschrieben aus *N,N*-(3-Oxapentamethylen)-*o*-nitrothiobenzamid (gelbe Kuben, Smp. 120–122°) durch Umsetzung mit Zinn(II)chlorid erhalten (als Nebenprodukt wurde 3-Morpholino-2,1-benzisoxazol isoliert). **6c** (vgl. [6]): gelbe Plättchen, Smp. 78–80° (Äther), Rf 0,50 (Benzol/Äther 1:1). - UV. (Äthanol): 234 (4,35), 288 (3,19), 299 (3,18), 371 (3,75). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,64 (2 überlagerte *d* × *d*, H-C(7) und H-C(4)); 7,32 (*ca. t* × *d*, *J* = 8 und 2, H-C(6)); 7,00 (*ca. t* × *d*, H-C(5)); 3,92 und 3,45 (je *m*, 8 H des Morpholinringes).

C ₁₁ H ₁₂ N ₂ OS	Ber. C 59,97	H 5,49	N 12,72	S 14,56%
(220,30)	Gef. „ 66,03	„ 5,65	„ 12,81	„ 14,89%

3-Morpholino-2,1-benzisoxazol: gelbe Kuben, Smp. 155–157° (Aceton), Rf 0,45 (Benzol/Äther 1:1). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,30 (br. *d*, *J* = 8, 1H); 7,2–7,0 (*m*, 2H); 6,50 (*ca. t* × *d*, *J* = 8 und 2, H-C(5)); 3,9–3,5 (*m*, 8 H des Morpholinringes).

C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂ (204,23)	Ber. C 64,69	H 5,92	N 13,72%	Gef. C 64,20	H 5,87	N 13,45%
--	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

2. Bestrahlungsexperimente. - Alle Bestrahlungen erfolgten mit einer 150-W-Quecksilber-Hochdrucklampe unter Argon bei 15–20°. Wenn keine anderen Angaben gemacht werden, wurde durch ein Pyrexfilter bestrahlt. Zu allen Bestrahlungsexperimenten wurden entsprechende Dunkelversuche ausgeführt.

2.1. *Photolysen von 2,1-Benzisothiazol (1)*. 2.1.1. In Benzol. 100 mg **1** wurden in 40 ml Benzol 2,5 Std. bestrahlt. Das Bestrahlungsgefäß hatte sich an der Innenwand mit einem braunen Belag bedeckt. Im DC. war nur **1** zu erkennen. Eine Wiederholung des Versuches in einem Quarzgefäß brachte das gleiche Ergebnis.

2.1.2. In Methanol. 100 mg **1** wurden in 40 ml Methanol 3 Std. bestrahlt. Schon nach ½ Std. begann sich Schwefel abzuscheiden. Im DC. waren mehrere schwache Flecke zu erkennen. Keines der den Flecken entsprechende Produkte konnte in nennenswerter Menge isoliert werden.

2.1.3. In Benzol/Diäthylamin. 200 mg (1,48 mmol) **1** wurden in 80 ml Benzol/Diäthylamin 7:1 4 Std. bestrahlt. Es wurde eingedampft und der ölige Rückstand mit Essigsäureanhydrid (2 ml)/Pyridin (5 ml) versetzt. Nach 15 Min. bei 80° wurde in Wasser gegossen und mit Benzol extrahiert. Präp. DC. des Rückstandes der Benzolphasen lieferte 45 mg (19%) reinen *2-Acetylamino-benzaldehyd (3)*, der durch Vergleich mit authentischem Material (vgl. [3]) identifiziert wurde.

2.2. *Photolysen von 3-Chlor-2,1-benzisothiazol (2)*. 2.2.1. In Benzol. 100 mg **2** wurden in 40 ml Benzol bestrahlt. Nach ½ Std. war die Wand des Bestrahlungsgefäßes mit einem braunen Belag bedeckt. Im DC. liess sich nur **2** nachweisen.

2.2.2. In Methanol. 600 mg (3,54 mmol) **2** wurden in 240 ml Methanol 3 Std. bestrahlt, wobei sich Schwefel abschied. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand, der noch **2** enthielt, durch präp. DC. (Benzol/Essigester 3:1) aufgetrennt in 150 mg (28%) *Anthranilsäure-methylester (5a)*; Rf 0,55) und 46 mg (8%) **4a** (Rf 0,45). Beide Produkte wurden durch Vergleich (Spektr., Rf-Wert) mit authentischen Proben identifiziert.

2.2.3. In Benzol/Diäthylamin. 500 mg (2,95 mmol) **2** wurden in 200 ml Benzol/Diäthylamin 7:1 während 3 Std. bestrahlt. Dabei fiel Diäthylammoniumchlorid aus, das abfiltriert wurde. Nach dem Ab-

destillieren von Benzol/Diäthylamin wurde der Rückstand durch präp. DC. (Benzol/Äther 1:1) aufgetrennt in 160 mg (26%) **7a** (Rf 0,50) und 60 mg (10%) **6a** (Rf 0,45), die durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert wurden.

2.2.4. *In Benzol/Piperidin*. 100 mg (0,59 mmol) **2** wurden in 40 ml Benzol/Piperidin 7:1 während 2 Std. bestrahlt. Darnach hatte sich laut DC. (Benzol/Äther 1:1) ein *ca.* (4:1)-Gemisch aus **7b** (Rf 0,55) und **6b** (Rf 0,60) gebildet. Das Gemisch wurde nicht aufgearbeitet.

2.3. *Photolysen von 3-Methoxy-2,1-benzisothiazol (4a)*. 2.3.1. *In Methanol*. 10 mg (0,06 mmol) **4a** wurden in 40 ml Methanol 4 Std. bestrahlt. Laut DC. (Benzol/Essigester 3:1) hatte sich *ca.* die Hälfte von **4a** zu **5a** umgesetzt.

2.3.2. *In Äthanol*. 50 mg (0,30 mmol) **4a** wurden in 40 ml Äthanol 4 Std. bestrahlt. Laut DC. hatten sich etwa 20% **5a** gebildet. Durch präp. DC. wurde die Zone, die **4a** und eventuell **4b** enthalten sollte, isoliert. Im GC. konnte nur **4a** nachgewiesen werden.

2.4. *Photolysen von 3-Äthoxy-2,1-benzisothiazol (4b)*. 50 mg (0,28 mmol) **4b** wurden in 40 ml Methanol 4 Std. bestrahlt. Im GC. liess sich nur **4b** nachweisen, d.h. **4a** hatte sich nicht gebildet. Ob Antranilsäure-äthylester (**5b**) entstanden war, wurde nicht überprüft.

2.5. *Photolysen von 3-Diäthylamino-2,1-benzisothiazol (6a)*. 2.5.1. *In Benzol/Diäthylamin*. 20 mg (0,1 mmol) **6a** wurden in 35 ml Benzol/Diäthylamin 6:1 während 3 Std. bestrahlt. Im DC. liess sich nur **6a** nachweisen. Auch nach einer 3stdg. Bestrahlung von **6a** in Benzol/Diäthylamin in Gegenwart von Diäthylammoniumchlorid liess sich im DC. nur der Reaktand, jedoch kein Thiobenzamid **7a** nachweisen.

Ebenso führte eine Bestrahlung von **6a** in Benzol/Diäthylamin in Gegenwart von Benzophenon nicht zur Bildung von **7a**. Das Benzophenon liess sich im DC. nach 1stdg. Bestrahlungsdauer noch nachweisen.

2.5.2. *In Methanol*. 50 mg (0,24 mmol) **6a** wurden in 40 ml Methanol 3 Std. bestrahlt. Es liess sich nur unverändertes **6a**, aber kein **7a** nachweisen.

2.6. *Photolyse von 3-Piperidino- und 3-Morpholino-2,1-benzisothiazol (6b und 6c)*. **6b** und **6c** wurden wie unter 2.5.2 angegeben in Methanol 3 Std. bestrahlt. Es liessen sich ausser den Reaktanden keine Produkte im DC. nachweisen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Th. Doppler, H. Schmid & H.-J. Hansen*, *Helv.* 61, 314 (1978).
- [2] *E. Georganakis, H. Schmid & H.-J. Hansen*, *Helv.* 61, 234 (1978).
- [3] *Th. Doppler, H. Schmid & H.-J. Hansen*, *Helv.* 61, 271 (1978).
- [4] *M. Davis & A.W. White*, *Chem. Commun.* 1968, 1547; *idem*, *J. org. Chemistry* 34, 2985 (1969); *M. Davis, E. Homfeld & T. Paproth*, *Org. Prep. Proc. Int.* 5, 197 (1973).
- [5] *M. Davis*, *Adv. heterocycl. Chemistry* 14, 43 (1972).
- [6] *T. Onaka & T. Oikawa*, *Itsuu Kenkyusho Nempo* 1971, 53; vgl. *Chem. Abstr.* 77, 48320w (1972).
- [7] *M. Georganakis, Th. Doppler, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 54, 2916 (1971).
- [8] *M. Ohashi, A. Ezaki & T. Yonezawa*, *Chem. Commun.* 1974, 617.
- [9] a) *M. Davis, L.W. Deady, E. Homfeld & S. Pogany*, *Austral. J. Chemistry* 28, 129 (1975);
b) *M. Davis, E. Homfeld, J. McVicar & S. Pogany*, *ibid.* 28, 2051 (1975).
- [10] *M. Ogata, H. Matsumoto & H. Kano*, *Tetrahedron* 25, 5205 (1969).
- [11] *M.A. Berwick*, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 5780 (1971).
- [12] *S. Gabriel & T. Posner*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1025 (1885).
- [13] *G.M. Singerman*, *J. heterocycl. Chemistry* 12, 877 (1975).
- [14] *R.K. Buckley, M. Davis & K.S.L. Srivastava*, *Austral. J. Chemistry* 24, 2405 (1971).
- [15] *A.H. Albert, R.K. Robins & D.E. O'Brien*, *J. heterocycl. Chemistry* 10, 413 (1973).
- [16] *R.F. Meyer, B.L. Cummings, P. Bass & H.O.J. Collier*, *J. medicin. Chemistry* 8, 515 (1965).