

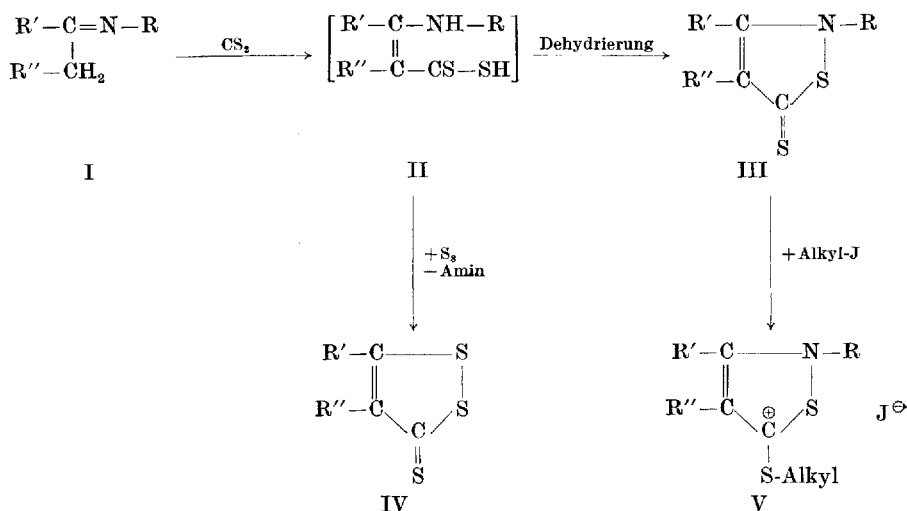
Schwefel-Heterocyclen und Vorstufen. 54<sup>1)</sup>**Isothiazolinthione-(5)**

VON ROLAND MAYER, HANS-JÜRGEN HARTMANN UND JOACHIM JENTZSCH

**Inhaltsübersicht**

Es werden 15 bisher nicht beschriebene Ketimine (I) mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Schwefel als Dehydriermittel in Isothiazolinthione-(5) (III) überführt. Die in der Regel mitentstehenden 1,2-Dithiolthione-(3) (IV) bilden sich vorrangig bei höheren Temperaturen. Die aus III leicht zugänglichen S-Alkyl-isothiazoliumhalogenide V sind relativ toxisch.

Mit wenigen Ausnahmen<sup>2)</sup> reagieren Ketimine (I) in polaren Solventien mit Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart eines Dehydriermittels exotherm zu Isothiazolinthionen-(5) (III)<sup>3)</sup>.



<sup>1)</sup> 50. Mitt.: R. MAYER u. J. WEHL, *Angew. Chem.* **77**, 261 (1965). Die 51. Mitt. (R. MAYER u. H.-J. FREY, *Angew. Chem.* **76**, 861 (1964)), die 52. Mitt. (R. MAYER u. J. ORGIS, *Z. Chem.* **4**, 457 (1964) und die 53. Mitt. (H. HARTMANN u. R. MAYER, *Z. Chem.* **5**, 151 (1965) sind nicht als solche gekennzeichnet.

<sup>2)</sup> H.-J. HARTMANN, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden 1964.

<sup>3)</sup> R. MAYER u. J. JENTZSCH, *J. prak. Chem.* [4] **23**, 113 (1964).

a:	$R'/R'' = -(\text{CH}_2)_4-$	R = Cyclohexyl
b:	$R'/R'' = -(\text{CH}_2)_4-$	R = $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
c:	$R'/R'' = -(\text{CH}_2)_4-$	R = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$
d:	$R'/R'' = -(\text{CH}_2)_4-$	R = $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
e:	$R'/R'' = -(\text{CH}_2)_4-$	R = $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
f:	$R'/R'' = -(\text{CH}_2)_4-$	R = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
g:	$R'/R'' = -(\text{CH}_2)_4-$	R = $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$
h:	$R'/R'' = -(\text{CH}_2)_4-$	R = $-n-\text{C}_8\text{H}_{17}$
i:	$R'/R'' = -(\text{CH}_2)_4-$	R = $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{Cl}$
j:	$R'/R'' = -(\text{CH}_2)_4-$	R = $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{Br}$
k:	$R'/R'' = -(\text{CH}_2)_4-$	R = $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_2\text{H}_5$
l:	$R'/R'' = -(\text{CH}_2)_4-$	R = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
m:	$R'/R'' = -(\text{CH}_2)_4-$	R = $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$
n:	$R'/R'' = -(\text{CH}_2)_5-$	R = Cyclohexyl
o:	$R' = -\text{C}_2\text{H}_5$ ; $R'' = \text{CH}_3$	R = Cyclohexyl
p:	$R' = -\text{C}_2\text{H}_5$ ; $R'' = \text{CH}_3$	R = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
q:	$R' = R'' = \text{CH}_3$	R = Cyclohexyl
r:	$R' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; $R'' = \text{CH}_3$	R = Cyclohexyl

Die Reaktion wird vorteilhaft in Dimethylformamid unter Verwendung von elementarem Schwefel als Dehydriermittel ausgeführt. Wie im Versuchsteil an 15 bisher nicht beschriebenen Beispielen gezeigt, sind die Ketimine I leicht zugänglich und werden in guten Ausbeuten aus einem Keton und einem primären Amin entweder unter Auskreisen des Reaktionswassers (Methode A) oder bei Raumtemperatur in Gegenwart von Ätzkali (Methode B) erhalten. Über die Darstellung von I aus gem.-Dithiolen vgl. l. c.<sup>4</sup>). Bei der Verwendung von Schwefel als Dehydriermittel bilden sich neben III auch 1,2-Dithiolthione-(3) (IV)<sup>3</sup> in Analogie zur Trithion-Synthese<sup>5</sup>) aus Enaminen, Schwefelkohlenstoff und Schwefel. Die Reaktionsrichtung vom Zwischenprodukt II<sup>4</sup>) wird vor allem durch die Temperatur bestimmt: Zwischen 15 und 20° entstehen vorrangig, wenn auch nicht ausschließlich, Isothiazolinthione-(5) (III), bei etwa 50° vorrangig 1,2-Dithiolthione-(3)(IV). Unterhalb 10° springt die Reaktion nur noch in wenigen Fällen an.

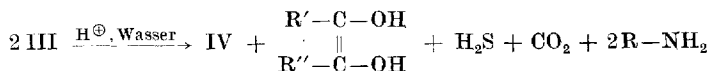
Isothiazolinthione-(5) (III) bilden mit Alkylhalogeniden in ausgezeichneten Ausbeuten stabile S-Alkyl-isothiazoliumhalogenide(V), die im allgemeinen etwas, in Einzelfällen sehr gut wasserlöslich sind und beim Behandeln mit Alkali das entsprechende Mercaptan abspalten. Im Versuchsteil sind Salze des Typs V aufgeführt. Bemerkenswert ist deren zum Teil erhebliche Giftigkeit mit Werten der LD<sub>50</sub> um 10 mg/kg Maus.

Die im allgemeinen sehr gut kristallisierenden blaßgelben Isothiazolinthione-(5) (III) sind praktisch unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Ätha-

<sup>4</sup>) R. MAYER u. J. JENTZSCH, J. prakt. Chem. [4] **23**, 83 (1964).

<sup>5</sup>) J. FABIAN, K. GEWALD u. R. MAYER, Angew. Chem. **75**, 90 (1963); R. MAYER, P. WITTIG, J. FABIAN u. R. HEITMÜLLER, Chem. Ber. **97**, 654 (1964).

nol, besser in Nitromethan oder Chloroform. In konzentrierten Säuren unzer-  
setzt löslich, erleiden sie in heißen, wäßrigen Säuren oder bei längerem Erhit-  
zen eine Ringspaltung, bei der interessanterweise bruttomäßig aus 2 Mole-  
külen III ein Molekül des in Säuren beständigen Trithions IV entsteht. Da-  
neben werden  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , primäres Amin und das  $\alpha$ -Hydroxyketon des dem  
Ketimin I zugrunde liegenden Ketons gebildet<sup>6)</sup>:



Zur dünnschichtchromatographischen Trennung und Charakterisierung  
der III und IV vgl. l. c.<sup>7)</sup>.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind korrigiert. Die Spektren wurden am Gerät CF 4 der Fa. Optica  
Milano unter Leitung von Herrn Dipl.-Chem. Fabian aufgenommen. Angaben in  $\mu$  ( $\log \epsilon$ ).

#### Ketimine I

Methode A: 1 Mol primäres Amin, 1 Mol Keton und 50–80 cm<sup>3</sup> Benzol oder (wenn eine  
geringe Reaktionsfreudigkeit zu erwarten ist und die Siedepunkte der Ausgangsstoffe dies  
zulassen) Toluol bzw. Xylol werden am Wasserabscheider erhitzt. Aufarbeitung durch  
Vakuumdestillation unter Stickstoffatmosphäre.

Methode B: Man läßt 1 Mol primäres Amin und 1 Mol Keton unter gelegentlichem  
Schütteln über 40–50 g Kalium- oder Natriumhydroxid stehen, bis sich eine wäßrige  
Schicht gebildet hat. Das verbliebene Wasser wird azeotrop abgeschleppt und I im Vakuum  
fraktioniert.

Die Ketimine (I) sollten möglichst rasch verarbeitet oder lichtgeschützt unter Inertgas  
(kein  $\text{CO}_2$ !) aufbewahrt werden. Zur Darstellung von Ia vgl. l. c.<sup>4)</sup>, von II l. c.<sup>8)</sup>.

$\beta$ -(Diäthylamino-äthoxy)-äthylimino-cyclohexan (Ib): Methode A: Nach  
1 Stunde 75proz. Ausbeute. Farbloses Öl vom Sdp. <sub>11</sub> 149–151°;  $n_D^{20}$  1,4758.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{ON}_2$  (240,4) ber.: C 69,95; H 11,74; N 11,65;  
gef.: C 69,62; H 11,99; N 12,12.

$\beta$ -Chloräthylimino-cyclohexan (Ic): Methode A. Ausbeute 50% d. Th. Farbloses  
Öl vom Sdp. <sub>20</sub> 62–65°, das sich beim Stehen gelb färbt.

Allylimino-cyclohexan (Id): Methode B. Ausbeute 54% d. Th. Farbloses, sich beim  
Stehen rasch gelb färbendes Öl vom Sdp. <sub>22</sub> 88–90°;  $n_D^{20}$  1,4857.

Benzylimino-cyclohexan (Ie): Methode B. Ausbeute 63% d. Th. Farbloses Öl, das  
beim Stehen gelb wird. Sdp. <sub>26</sub> 172–174°.

$\beta$ -Phenyl-äthylimino-cyclohexan (If): Methode A. Nach 1 Stunde 70proz. Aus-  
beute. Farbloses, sich beim Stehen verfärbendes Öl vom Sdp. <sub>22</sub> 172–174°.

<sup>6)</sup> Vgl. R. IRMISCH, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden 1964.

<sup>7)</sup> R. MAYER, P. ROSMUS u. J. FABIAN, J. Chromatography [Amsterdam] 15, 153 (1964).

<sup>8)</sup> E. D. BERGMANN, E. ZIMKIN u. S. PINCHAS, Recueil Trav. Chim. Pay-Bas 71, 168  
(1952).

$\alpha$ -Phenyl-äthylimino-cyclohexan (Ig): Nach Methode B in 42proz. Ausbeute. Farbloses Öl vom Sdp.<sub>22</sub> 158–161°.

n-Octylimino-cyclohexan (Ih): Methode B. Ausbeute 70proz. d. Th. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>20</sub> 159–161°;  $n_D^{20}$  1,4705.

$\alpha$ -(p-Chlorphenyl)-äthylimino-cyclohexan (Ii): Nach Methode B in 70proz. Ausbeute. Bläßgelbes Öl vom Sdp.<sub>20</sub> 185–187°;  $n_D^{20}$  1,5467.

$\alpha$ -(p-Bromphenyl)-äthylimino-cyclohexan (Ij): Methode B. Ausbeute 40% d. Th. Bläßgelbes, viskoses Öl vom Sdp.<sub>20</sub> 198–199°.  $n_D^{20}$  1,5614.

p-Carbäthoxy-phenylimino-cyclohexan (Ik): Zunächst mit wasserfreiem Zinkchlorid 20 Minuten bei 155°, dann nach Methode A. Ausbeute 71% d. Th. Gelbes, viskoses Öl vom Sdp.<sub>17</sub> 235–240°;  $n_D^{20}$  1,5742.

Cyclohexylimino-cycloheptan (In): Methode A. 82proz. Ausbeute nach 2 Stunden. Farblose Flüssigkeit, die beim Stehen gelb wird. Sdp.<sub>21</sub> 145–147°;  $n_D^{21,5}$  1,5008.

$C_{13}H_{23}N$  (193,3) ber.: N 7,24; gef.: N 7,65.

Cyclohexylimino-pentan (Io): Methode A. Nach 2 Stunden 53proz. Ausbeute. Farbloses Öl. vom Sdp.<sub>20</sub> 102–104°.  $n_D^{19}$  1,4645.

3-( $\beta$ -Hydroxy-äthylimino)-pentan (Ip): Methode A. 51proz. Ausbeute nach 2 Stunden. Sdp.<sub>20</sub> 64–65°;  $n_D^{20}$  1,4471.

2-Cyclohexylimino-butan (Iq): Methode A. 77proz. Ausbeute nach 4 Stunden. Sdp.<sub>16</sub> 79–80°;  $n_D^{20}$  1,4647.

1-Cyclohexylimino-1-phenyl-propan (Ir): Methode A. unter Zusatz von p-Toluolsulfochlorid. Nach 10 Stunden 36proz. Ausbeute. Farbloses Öl vom Sdp.<sub>15</sub> 157–158°;  $n_D^{20}$  1,5370.

### Isothiazolin-thione-(5) (III)

Allgemeine Vorschrift: 0,5 Mol des Ketimins I werden in 60 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur mit 40 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff versetzt. Bei etwa 20° gibt man dann portionsweise etwa 17 g Schwefel zu und rührt bis zum Abklingen der Reaktion. Danach gießt man das meist dunkelrote Gemisch unter Rühren in 300 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure ein, erwärmt kurz und schüttelt mit Toluol oder Benzol aus. Die saure Phase wird mit reichlich Wasser verdünnt oder in der Kälte (I) neutralisiert, wobei sich die Isothiazolinthione-(5) III meist feinkristallin abscheiden.

N-Cyclohexyl-3,4-tetramethylen-isothiazolinthion-(5) (IIIa)<sup>3</sup>: Aus Ia in 50proz. Ausbeute nach 4 Stunden Schmp. 195–196° (Nitromethan).  $\lambda_{\max}$  (Äthanol): 260 (3,70); 370 (4,25).

$C_{13}H_{19}NS_2$  (253,4) ber.: C 61,61; H 7,56; N 5,53; S 25,30;  
gef.: C 61,34; H 7,72; N 5,46; S 25,19.

N-Allyl-3,4-tetramethylen-isothiazolinthion-(5) (IIIId): Aus Id in 27proz. Ausbeute. Schmp. 105–106° (Methylcyclohexan).

$\lambda_{\max}$  (Äthanol): 260 (3,79); 367 (4,21).

$C_{10}H_{13}NS_2$  (211,3) ber.: C 56,83; H 6,20; N 6,63; S 30,34;  
gef.: C 56,62; H 6,37; N 6,78; S 29,95.

N-Benzyl-3,4-tetramethylen-isothiazolinthion-(5) (IIIe): Aus Ie 14proz. Ausbeute nach 1 Stunde. Bläßgelbe Kristalle vom Schmp. 170–172° (Äthanol).

$\lambda_{\max}$  (Äthanol): 261 (3,82); 368 (4,27).

$C_{14}H_{15}NS_2$  (261,4) ber.: C 64,33; H 5,79; S 24,52;  
gef.: C 64,01; H 5,97; S 24,03.

N-( $\beta$ -Phenyläthyl)-3,4-tetramethylenisothiazolinthion-(5) (III f): Nach 2 Stunden aus I f 20proz. Ausbeute. Schmp. 187–188° (Äthanol).

$\lambda_{\max}$  (Äthanol): 261 (3,77); 368 (4,25).

$C_{15}H_{17}NS_2$  (275,4) ber.: C 65,41; H 6,22; S 23,28;  
gef.: C 65,29; H 6,45; S 23,50.

N-( $\alpha$ -Phenyläthyl)-3,4-tetramethylen-isothiazolinthion-(5) (III g): Aus I g in 22proz. Ausbeute. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 100–101° (Methylcyclohexan).

$\lambda_{\max}$  (Äthanol): 260 (3,78); 369 (4,31).

$C_{15}H_{17}NS_2$  (275,4) ber.: C 65,41; H 6,22; S 23,28;  
gef.: C 65,49; H 6,49; S 23,10.

N-( $\alpha$ -(p-Chlorphenyl)-äthyl)-3,4-tetramethylenisothiazolinthion-(5) (III i): Aus I i in 20proz. Ausbeute. Schmp. 122–123 (Äthanol).

$\lambda_{\max}$  (Äthanol): 218 sh (4,27); 260 (3,79); 370 (4,28).

$C_{15}H_{16}ClNS_2$  (309,9) ber.: S 20,70; gef.: S 20,54.

N-( $\alpha$ -(p-Bromphenyl)-äthyl)-3,4-tetramethylen-isothiazolinthion-(5) (III j): Aus I j in 11proz. Ausbeute. Schmp. 117–118° (Äthanol).

$\lambda_{\max}$  (Äthanol): 221 sh (4,23); 260 (3,83); 370 (4,26).

$C_{15}H_{16}BrNS_2$  (354,3) ber.: C 50,84; H 4,55; S 18,10  
gef.: C 50,94; H 4,91; S 18,21.

N-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-3,4-tetramethylen-isothiazolinthion-(5) (III l): Aus II, das im Gleichgewicht mit 2,2-Pentamethylen-1,3-oxazolidin<sup>8</sup>) steht, in 25proz. Ausbeute. Schmp. 165–166° (Nitromethan).

$C_9H_{13}ONS_2$  (215,3) ber.: N 6,51; S 29,78;  
gef.: N 6,43; S 29,65.

N-( $\beta$ -Acethydroxyäthyl)-3,4-tetramethylen-isothiazolinthion-(5) (III m): Aus dem vorstehend beschriebenen III l wie üblich mit Essigsäureanhydrid. Ausbeute bei 0,5 molarem Ansatz: 53% d. Th. Schmp. 127–128° (Äthanol).

$\lambda_{\max}$  (Äthanol): 261 (3,81); 368 (4,23).

$C_{17}H_{15}NO_2S_2$  (257,4) ber.: C 51,33; H 5,88; N 5,44; S 24,91;  
gef.: C 51,07; H 6,10; N 5,42; S 24,42.

N-Cyclohexyl-3,4-pentamethylen-isothiazolinthion-(5) (III n): Aus I n während 2 Stunden. Ausbeute 15% d. Th. Schmp. 168–172° (Äthanol).

$\lambda_{\max}$  (Äthanol): 230 sh (3,73); 260 (3,83); 366 (4,24).

$C_{14}H_{21}NS_2$  (267,4) ber.: C 62,87; H 7,92; N 5,24; S 23,97;  
gef.: C 62,74; H 7,95; N 5,31; S 23,94.

N-Cyclohexyl-3-äthyl-4-methyl-isothiazolinthion-(5) (III o): Aus I o in 10proz. Ausbeute. Schmp. 149–150° (Methylcyclohexan).

$\lambda_{\max}$  (Äthanol): 229 sh (3,71); 260 (3,83); 368 (4,22).

$C_{12}H_{19}NS_2$  (241,4) ber.: C 59,70; H 7,93; N 5,80; S 26,57;  
gef.: C 59,61; H 8,09; N 5,56; S 26,51.

N-Cyclohexyl-3-phenyl-4-methyl-isothiazolinthion-(5) (IIIr): Aus Ir während 8 Stunden. Ausbeute 32% d. Th. Gelbe Nadeln vom Schmp. 143–144° (Methylcyclohexan).

$\lambda_{\max}$  (Äthanol): 233 (3,74); 260 (3,94); 378 (4,21).

$C_{16}H_{19}NS_2$  (289,4) ber.: N 4,84; gef.: 4,63.

#### 4,5-Tetramethylen-1,2-dithiolthion-(3) (IV: $R'/R'' = -(CH_2)_4-$ )

a) Als Nebenprodukt bei der Darstellung von IIIa, III d–III g, III i und III l in Ausbeuten um 15% d. Th.

b) Nach l. c.<sup>3)</sup>, doch bei 50°. Ausbeute 47% d. Th. Charakterisierung durch Vergleich mit authent. Material.

#### 4,5-Pentamethylen-1,2-dithiolthion-(3) (IV: $R'/R'' = -(CH_2)_5-$ )

Aus dem bei der Darstellung des Isothiazolinthions III n nach der Behandlung mit konzentrierter Salzsäure verbleibenden Öl in 48proz. Ausbeute. Gelbe, glitzernde Blättchen mit schwach pilzähnlichen Geruch. Schmp. 99–100° (Äthanol).

Charakterisierung durch Analyse, Spektren und Vergleich mit authent. Material.

#### 4-Methyl-5-äthyl-1,2-dithiolthion-(3) (IV: $R' = C_2H_5$ ; $R'' = CH_3$ )

20 g des Ketimins Ip wurden in 40 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid gelöst und bei 45° unter Rühren langsam mit einer Lösung von 5 g Schwefel in 23 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach 6stündigem Rühren bei 50° goß man die dunkelrote Lösung in Wasser, behandelte das sich absetzende rote Öl mit konzentrierter Salzsäure und nahm in Benzol auf. Ausbeute 12 g (42% d. Th.). Rotes Öl vom Sdp.<sub>3</sub> 160–165°.

### S-Alkyl-isothiazoliumjodide (V)

0,01 Mol des Isothiazolinthions III werden in 30 cm<sup>3</sup> Aceton suspendiert, mit 3 cm<sup>3</sup> des betreffenden Alkyljodids versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Die blaßgelben, gut kristallisierenden V fallen beim Erkalten aus und sind gegebenenfalls aus Äthanol unter Zusatz von etwas Äther umzukristallisieren. Ausbeute 90–95% d. Th.

2-Cyclohexyl-3,4-tetramethylen-[S-Methyl-isothiazolium]-jodid (Va; Alkyl = CH<sub>3</sub>): Aus IIIa mit Methyljodid. Schmp. 186–187°.

$C_{13}H_{19}NS_2 \cdot CH_3J$  (395,4) ber.: J 32,10; N 3,54;  
gef.: J 31,87; N 3,63.

2-Cyclohexyl-3,4-tetramethylen-[S-Äthyl-isothiazolium]-jodid (Va; Alkyl = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>): Aus IIIa mit Äthyljodid. Schmp. 162–163°, Wasserlöslichkeit (20°): 0,5%.

$C_{13}H_{19}NS_2 \cdot C_2H_5J$  (409,4) ber.: J 31,00; N 3,42; S 15,67;  
gef.: J 30,54; N 3,36; S 15,35.

2-Cyclohexyl-3,4-tetramethylen-[S-Propylisothiazolium]-jodid (Va; Alkyl = n-Propyl): Aus IIIa mit n-Propyljodid. Schmp. 109–110° (Aceton/Äther). Löslichkeit in Wasser (20°): 1%.

$C_{13}H_{19}NS_2 \cdot C_3H_7J$  (423,4) ber.: J 29,98; N 3,31; S 15,14;  
gef.: J 29,64; N 3,29; S 14,95.

2-Cyclohexyl-3,4-tetramethylen-[S-Isopropyl-isothiazolium]-jodid (Va: Alkyl = iso-Propyl): Aus IIIa mit iso-Propyljodid. Schmp. 102–103° (Aceton/Äther). Löslichkeit in Wasser (20°): 1%.

2-Cyclohexyl-3,4-tetramethylen-[S-Benzyl-isothiazolium]-chlorid (Va: Alkyl = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, statt J<sup>⊖</sup> Chlorid): Aus IIIa und Benzylchlorid. Blaßgelbe, kurze Stäbchen vom Schmp. 159–160° (Aceton/Äthanol 30:1). Leicht löslich in Wasser.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH<sub>2</sub>—Cl (380,0) ber.: Cl 9,33; N 3,68; S 16,88;  
gef.: Cl 9,44; N 3,57; S 16,90.

2-Allyl-3,4-tetramethylen-[S-Methylisothiazolium]-jodid (Vd: Alkyl = CH<sub>3</sub>): Aus III d mit Methyljodid. Dunkelgelbe Kristalle vom Schmp. 122–124° (Äthanol). Löslichkeit in Wasser (20°): 2,5%.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>J (353,3) ber.: J 35,92; N 3,97;  
gef.: J 34,99; N 3,80.

2-Benzyl-3,4-tetramethylen-[S-Methyl-isothiazolium]-jodid (Ve: Alkyl = —CH<sub>3</sub>): Aus IIIe und Methyljodid. Schmp. 161–162° (Äthanol). Löslichkeit in Wasser (20°): 0,4%.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NS<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>J (403,3) ber.: J 31,48; gef.: J 30,81.

2-(β-Phenyläthyl)-3,4-tetramethylen-[S-Methyl-isothiazolium]-jodid (Vf: Alkyl = CH<sub>3</sub>): Aus III f und Methyljodid. Schmp. 199–200° (Äthanol).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NS<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>J (417,4) ber.: J 30,41; N 3,36;  
gef.: J 30,40; N 3,49.

2-(α-Phenyläthyl)-3,4-tetramethylen-[S-Methyl-isothiazolium]-jodid (Vg: Alkyl = CH<sub>3</sub>): Aus I g und Methyljodid. Gelbe Kristalle vom Schmp. 131–132° (Äthanol). Löslichkeit in Wasser (20°): 0,1%.

2-[α-(p-Chlorphenyl)-äthyl]-3,4-tetramethylen-[S-Methyl-isothiazolium]-jodid (Vi: Alkyl = CH<sub>3</sub>): Aus I i und Methyljodid. Schmp. 154–155° (Äthanol). Löslichkeit in Wasser (20°): 0,1%.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ClNS<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>—J (451,8) ber.: J 28,09; N 3,10;  
gef.: J 27,71; N 3,29.

2-[α-(p-Bromphenyl)-äthyl]-3,4-tetramethylen-[S-Methylisothiazolium]-jodid (Vj: Alkyl = CH<sub>3</sub>): Aus I j und Methyljodid. Schmp. 152–153° (Äthanol). Löslichkeit in Wasser (20°): 0,1%.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>BrNS<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>J (496,3) ber.: Br 16,10; J 25,58;  
gef.: Br 15,68; J 26,10.

2-Cyclohexyl-3,4-pentamethylen-[S-Methyl-isothiazolium]-jodid (Vn: Alkyl = CH<sub>3</sub>): Aus I n und Methyljodid. Schmp. 176–178° (Äthanol). Wasserlöslichkeit (20°): 0,1%.

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>J (409,4) ber.: N 3,42; S 15,66;  
gef.: N 3,46; S 15,71.

2-Cyclohexyl-3-äthyl-4-methyl-[S-Methyl-isothiazolium]-jodid (Vo: Alkyl = CH<sub>3</sub>): Aus I o mit Methyljodid. Kurze Nadeln vom Schmp. 171–172° (Äthanol). Löslichkeit in Wasser (20°): 2%.

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>J (383,4) ber.: N 3,98; S 16,72;  
gef.: N 3,65; S 16,91.

2-Cyclohexyl-3-phenyl-4-methyl-[S-Methyl-isothiazolium]jodid (Vr: Alkyl = CH<sub>3</sub>): Aus Ir und Methyljodid. Blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 164–165° (Äthanol). Löslichkeit in Wasser (20°): 0,5%.

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>J (431,4) ber.: J 29,42; N 3,25; S 14,86;  
gef.: J 29,31; N 3,26; S 14,50.

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Februar 1965.