

Benzothiazol-*N*-oxide, II¹⁾**Über eine neue Synthese substituierter 2-Benzothiazolone**Klaus Wagner^{*)}* und Linthard OehlmannWissenschaftliches Hauptlaboratorium und Ingenieur-Abteilung
Angewandte Physik der Bayer AG, D-5090 Leverkusen

Eingegangen am 20. Juli 1973

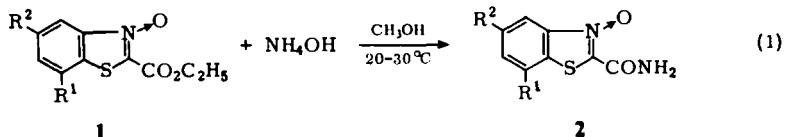
2-Carbamoylbenthiazol-*N*-oxide gehen in Gegenwart von Phosphoroxychlorid eine neuartige intramolekulare Redoxreaktion unter Bildung von 2-Benzothiazolonen ein²⁾. In zwei untersuchten Fällen unterliegen auch 2-Äthoxycarbonylbenthiazol-*N*-oxide dieser Umlagerung. Spektroskopische Daten werden diskutiert.

Benzothiazole *N*-Oxides, II¹⁾**New Synthesis of Substituted 2-Benzothiazolones**

In the presence of phosphoryl chloride, 2-carbamoylbenthiazole *N*-oxides undergo a new intramolecular redox reaction to give 2-benthiazolones²⁾. In two cases investigated, also 2-ethoxycarbonylbenthiazole *N*-oxides undergo this rearrangement. The spectroscopic data are discussed.

A. Umsetzung von 2-Carbamoylbenthiazol-*N*-oxiden mit Phosphoroxychlorid

Die durch Umsetzung von 2-Äthoxycarbonylbenthiazol-*N*-oxiden **1** mit wäßrigem Ammoniak leicht zugänglichen 2-Carbamoylbenthiazol-*N*-oxide **2**²⁾ liefern in



siedendem Phosphoroxychlorid nicht die erwarteten 2-Cyanbenthiazol-*N*-oxide **3**, sondern über eine intramolekulare Redoxreaktion die 2-Benzothiazolone **4**.

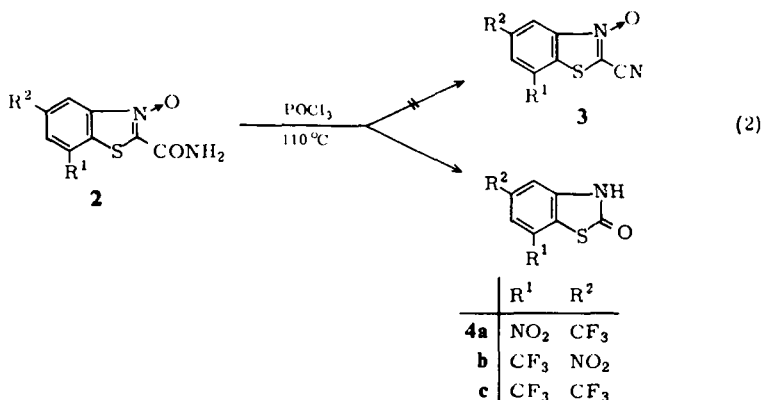
Die Umlagerung wird vorteilhaft in inerten organischen Lösungsmitteln, wie Benzol oder Toluol, in Gegenwart von Phosphoroxychlorid bei erhöhter Temperatur durchgeführt und verläuft stark exotherm.

Als Nebenprodukt der obigen Redoxreaktion isoliert man in allen Fällen eine farblose kristalline Substanz, die aufgrund spektroskopischer Untersuchungen mit Polycyansäure (**7**) identisch ist. Es handelt sich dabei um ein Gemisch aus Cyanursäure und linearen Polymeren.

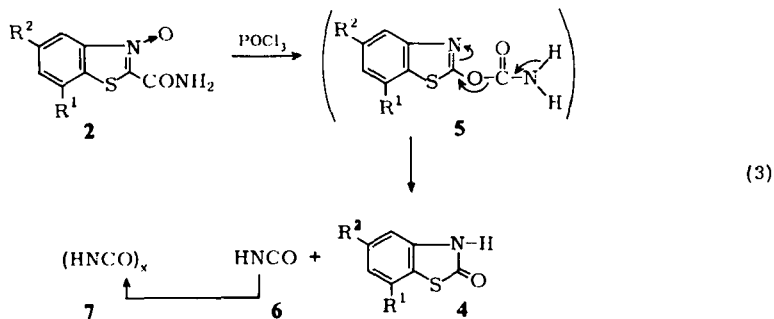
^{*)} Neue Anschrift: Sparte Pflanzenschutz, Anwendungstechnik, Biologische Forschung.

¹⁾ I. Mitteil.: K. Wagner, H. Heitzer und L. Oehlmann, Chem. Ber. 106, 640 (1973).

²⁾ Bayer AG (Erf. Kl. Wagner, I. Hamann und G. Unterstenhöfer), DOS 2 101 150 (12. 1. 71) [C. A. 77, 140035 e (1972)].



Das überraschende Auftreten von Polycyansäure läßt nachfolgenden Reaktionsmechanismus möglich erscheinen:



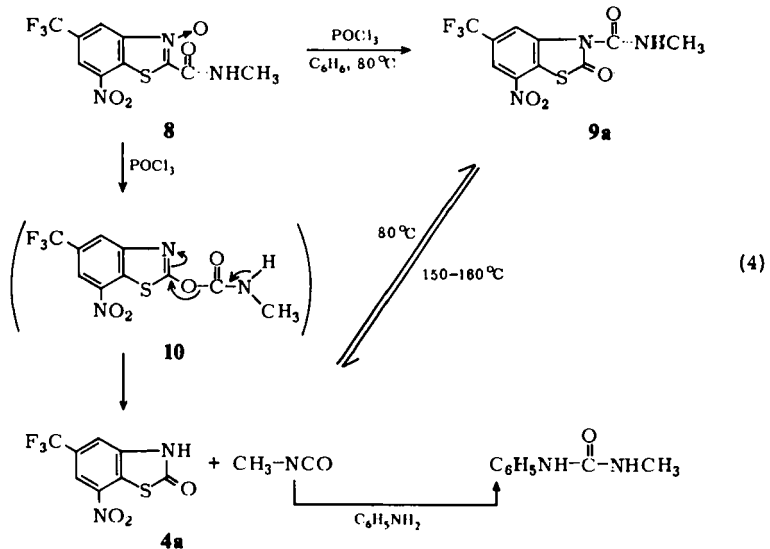
Vermutlich kommt es zunächst in Gegenwart der Lewis-Säure über eine polarisierte Form des *N*-Oxides **2** zu einer Einschlebung des *N*-Oxidsauerstoffes in die 2-Stellung des Benzothiazolsystems unter Bildung des unsubstituierten Carbamidsäureesters **5**, der unter den Reaktionsbedingungen unter Eliminierung von Cyansäure (**6**) in das 2-Benzothiazolon **4** übergeht. Eine Acylierung der 2-Benzothiazolone erfolgt dabei – wahrscheinlich aufgrund der hohen Polymerisationstendenz der Cyansäure – nicht.

B. Umsetzung von *N*-substituierten 2-Carbamoylbenzothiazol-*N*-oxiden²⁾ mit Phosphoroxchlorid

Analog den 2-Carbamoylbenzothiazol-*N*-oxiden sind auch die 2-Alkyl-, 2-Alkenyl- und 2-Aralkylcarbamoyl-benzothiazol-*N*-oxide obig genannter Redoxreaktion zugänglich. Die abgespaltenen Isocyanate bewirken jedoch in diesem Falle eine Acylierung des 2-Benzothiazolonsystems.

So liefert beispielsweise das 2-Methylcarbamoyl-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid (**8**) bei der Behandlung mit Phosphoroxchlorid in siedendem Benzol das isomere 3-Methylcarbamoyl-7-nitro-5-trifluormethyl-2-benzothiazolon (**9a**).

Unterbricht man die Redoxreaktion frühzeitig, so lassen sich als Zwischenprodukte Methylisocyanat und **4a** einwandfrei nachweisen, wobei deren Bildung, wie bereits oben ausgeführt, vermutlich über den thermisch instabilen Methylcarbamidsäureester **10** verläuft.

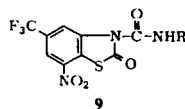


Die neuen 3-Alkylcarbamoyl-2-benzothiazolone sind thermisch instabil und spalten bei erhöhter Temperatur Isocyanat unter Bildung der zugrundeliegenden 2-Benzothiazolone ab. Dieses Gleichgewicht erklärt wohl auch die zum Teil mäßigen Ausbeuten an den entsprechenden 3-Alkylcarbamoyl-2-benzothiazolonen.

Im Vergleich zu den schwerlöslichen tiefgelben 2-(Alkylcarbamoyl)benzothiazol-*N*-oxiden²⁾ sind die isomeren 2-Benzothiazolone farblose, relativ leicht lösliche Verbindungen, durchweg tiefer schmelzend als die Ausgangsprodukte.

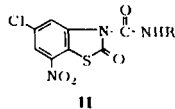
Nachfolgende Tabellen lassen die Verallgemeinerungsfähigkeit obiger Redoxreaktion erkennen.

Tab. 1. 3-Carbamoyl-7-nitro-5-trifluormethyl-2-benzothiazolone **9a–i** aus 2-Carbamoyl-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxiden und Phosphoroxychlorid



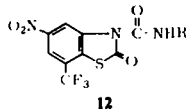
	R	Schmp. (°C)	Ausb. (%)
9a	CH ₃	150	69
b	C ₂ H ₅	125–126	54
c	C ₃ H ₇	91–92	57
d	<i>i</i> -C ₃ H ₇	82–83	46
e	C ₄ H ₉	93–95	58
f	<i>i</i> -C ₄ H ₉	104–105	60
g	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	103–104	71
h	CH ₂ CH=CH ₂	103–104	58
i	CH ₂ C ₆ H ₅	112–113	56

Tab. 2. 3-Carbamoyl-5-chlor-7-nitro-2-benzothiazolone **11a–d** aus 2-Carbamoyl-5-chlor-7-nitrobenzothiazol-*N*-oxiden und Phosphoroxychlorid



	R	Schmp. (°C)	Ausb. (%)
11a	C ₂ H ₅	129–130	36
b	C ₃ H ₇	96–97	45
c	C ₄ H ₉	88–89	49
d	i-C ₄ H ₉	96–98	45

Tab. 3. 3-Carbamoyl-5-nitro-7-trifluormethyl-2-benzothiazolone **12a, b** aus 2-Carbamoyl-5-nitro-7-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxiden und Phosphoroxychlorid

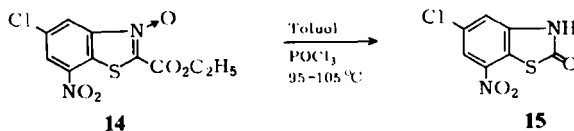
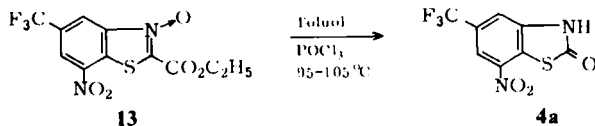


	R	Schmp. (°C)	Ausb. (%)
12a	CH ₃	120–121 (Zers.)	45
b	C ₂ H ₅	geht direkt in 4b über	45

C. Umsetzung von 2-Äthoxycarbonylbenzothiazol-*N*-oxiden mit Phosphoroxychlorid

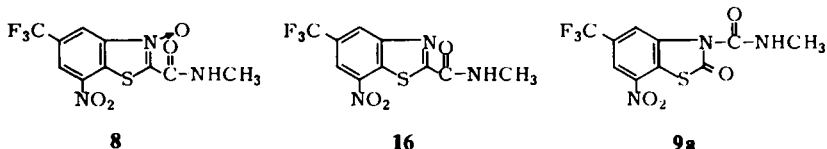
Interessant ist die Beobachtung, daß auch 2-Äthoxycarbonylbenzothiazol-*N*-oxide direkt bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid in die entsprechenden 2-Benzothiazolone überzugehen vermögen.

In den bislang untersuchten Fällen **13** und **14** kommt es in Toluol-Phosphoroxychlorid ab ca. 95°C zu einer stürmischen Gasentwicklung, wobei Kohlendioxid einwandfrei nachgewiesen werden kann. Beim Erkalten des Reaktionsansatzes fallen **4a** bzw. **15** kristallin aus.



Diskussion der Spektren

Die 2-Benzothiazolone lassen sich spektroskopisch sowohl mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren als auch mit Hilfe der IR-Spektren eindeutig von den entsprechenden Benzothiazol- und Benzothiazol-*N*-oxid-Verbindungen unterscheiden.



Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren der Verbindungen **8**, **9a** und **16**

Formel-Nr.	Lösungs- mittel	δ (ppm) 4-, 6-H	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})
8	Pyridin- D_5	9.0 ₀ m	1660
		9.0 ₅ m	
16	DMSO- D_6	8.7 ₃ m	1660
		8.8 ₀ m	
9a	CDCl_3	8.4 ₈ m	1740
		9.2 ₂ m	

Die aromatischen Protonen 4-H und 6-H der Verbindung **8** besitzen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur einen geringen Shiftunterschied (0.05 ppm). Dieser beträgt für **16** 0.07 ppm und für **9a** 0.74 ppm. Diese Werte können nach unserer Erfahrung verallgemeinert werden, so daß eine Unterscheidung zwischen den Benzothiazol-*N*-oxiden und den 2-Benzothiazolonen durch die beobachtete Shiftdifferenz gegeben ist. Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der aromatischen Protonen 4-H und 6-H sind in verbreiterte Multipletts aufgespalten, da neben der Kopplung $J_{\text{HH meta}}$ noch die Kopplung J_{HF} der Trifluormethylgruppe mit den Protonen 4-H und 6-H ($J_{\text{HF}} \sim 1$ Hz) beobachtet wird, wie dies an einigen ausgewählten Verbindungen durch das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum bewiesen wurde. Die $^{19}\text{F-NMR}$ -Signale liegen in einem Bereich von -16.0 bis -17.5 ppm, bezogen auf Trifluoressigsäure als externen Standard, und sind für diese Verbindungstypen in Triplets aufgespalten.

Nitrogruppenhaltige Benzothiazol-*N*-oxide und Benzothiazol-Verbindungen können mit Hilfe der IR-Spektren nicht unterschieden werden, da keine charakteristischen *N*-Oxid-Schwingungen identifiziert werden konnten, wie dies z. B. für Chinoxalin-di-*N*-oxide³⁾ der Fall ist (1300 – 1350 cm^{-1}). Dies ist in der Überlagerung der *N*-Oxid-Absorption mit den in allen diskutierten Fällen vorhandenen Nitroschwingungen (1320 – 1360 cm^{-1} und 1500 – 1550 cm^{-1}) begründet.

Die *N*-substituierten 2-Benzothiazolone jedoch zeigen eine charakteristische Carbonylschwingung im Bereich von 1730 – 1755 cm^{-1} . Die Absorptionsbanden der Carbonylgruppe dieser Benzothiazolone werden bei höheren Wellenzahlen beobachtet, als dies für die nicht acylierten Benzothiazolone (s. Tab. 5, 6 und 7) der Fall ist (1670 – 1720 cm^{-1}).

³⁾ Private Mitteil.: H. Heitzer, Bayer AG, Ingenieur-Abteilung Angewandte Physik.

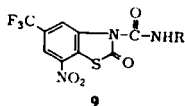
In den Massenspektren lassen sich die 2-Acylbenzothiazol-*N*-oxide durch ihren um 16 *m/e* höheren Molpeak leicht von den entsprechenden 2-Acylbenzothiazolen unterscheiden.

Tab. 5. ¹H-NMR- und IR-Spektren der Verbindungen **4a**, **4b**, **4c** und **15**

Formel-Nr.	Lösungs- mittel	δ (ppm) 4-, 6-H	ν _{C=O} (cm ⁻¹)
4a	DMSO-D ₆	7.6 ₂ m 8.2 ₂ m	1715
4b	DMSO-D ₆	7.9 ₈ d 8.1 ₈ m	1690 1670
4c	DMSO-D ₆	7.6 ₃ m 7.8 ₀ m	1720 1680
15	DMSO-D ₆	7.3 ₆ d 7.9 ₃ d	1678

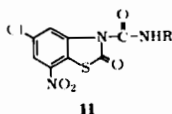
$J_{4,6} = 2$ Hz.

Tab. 6. Spektroskopische Daten der 3-Carbamoyl-7-nitro-5-trifluormethyl-2-benzothiazolone

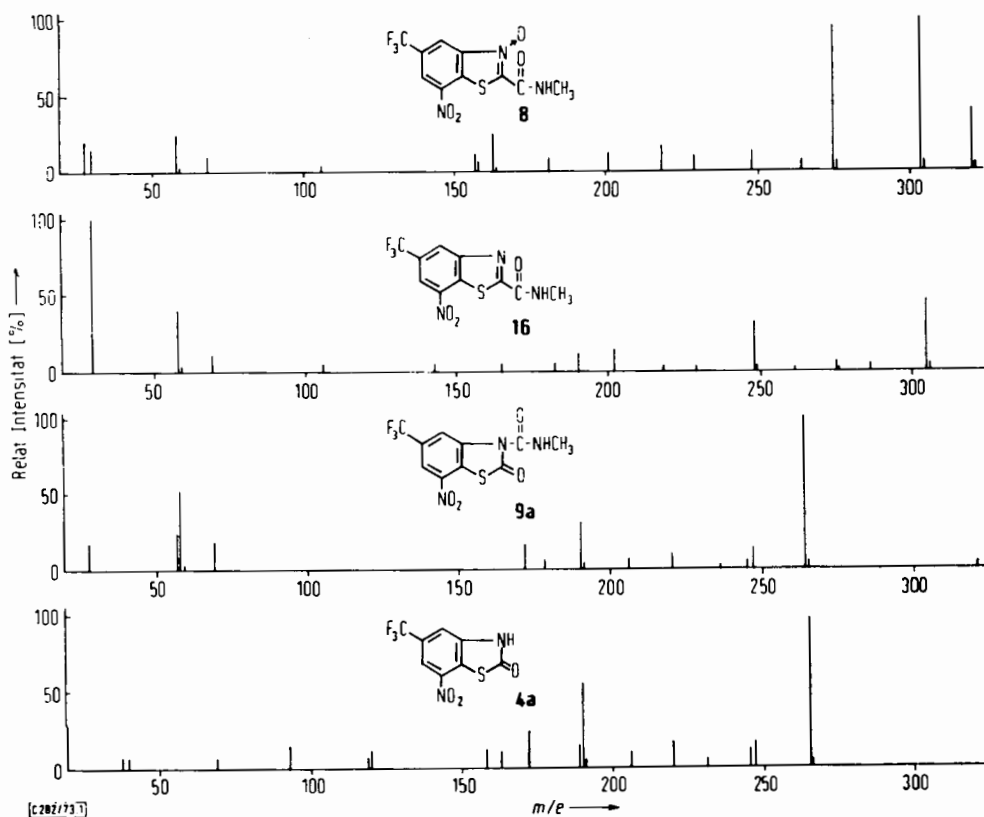


Formel-Nr.	R	Lösungs- mittel	δ (ppm) 4-, 6-H	ν _{C=O} (cm ⁻¹)	Bemerk.
9a	CH ₃	CDCl ₃	8.4 ₈ m 9.2 ₂ m	1740 1680	¹ H-NMR bei +70°C
b	C ₂ H ₅	CCl ₃ CN	8.4 ₃ m 9.2 ₁ m	1740 1680	
c	C ₃ H ₇	CDCl ₃	8.6 ₃ m 9.2 ₃ m	1740 1675	
d	<i>i</i> -C ₃ H ₇	CDCl ₃	8.5 ₀ m 9.2 ₉ m	1720 1685	
e	C ₄ H ₉	CDCl ₃	8.4 ₄ m 9.2 ₀ m	1720 1695	
f	<i>i</i> -C ₄ H ₉	CDCl ₃	8.5 ₀ m 9.2 ₈ m	1720 1685	
g	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CDCl ₃	8.5 ₄ m 9.2 ₂ m	1740 1687	
h	CH ₂ CH=CH ₂	CDCl ₃	8.4 ₆ m 9.2 ₂ m	1740 1687	
i	CH ₂ C ₆ H ₅	CDCl ₃	8.5 ₅ m 9.3 ₃ m	1730 1695 1675	

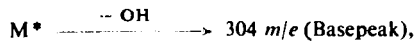
Tab. 7. Spektroskopische Daten der 3-Carbamoyl-5-chlor-7-nitro-2-benzothiazolone



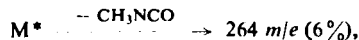
Formel-Nr.	R	Lösungs- mittel	δ (ppm) 4-, 6-H	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})
II a	C_2H_5	CDCl_3	8.2 ₀ d 8.9 ₁ d	1730 1675
b	C_3H_7	CDCl_3	8.2 ₂ d 8.9 ₅ d	1730 1685
c	C_4H_9	CDCl_3	8.2 ₁ d 8.9 ₆ d	1730 1677
d	<i>i</i> - C_4H_9	CDCl_3	8.2 ₂ d 8.9 ₅ d	1725 1680 1670

 $J_{4,6} = 2 \text{ Hz.}$ Abb. 1. Massenspektren der Verbindungen **4a**, **8**, **9a** und **16**

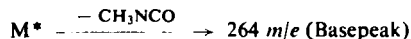
Für die Verbindung **8** beobachteten wir u. a. die Fragmentierungen



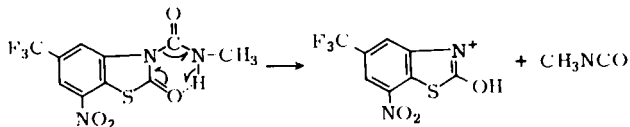
und nur in untergeordneter Größe



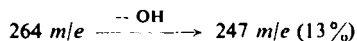
während die Verbindung **9a** direkt unter Abspaltung von Methylisocyanat zum 2-Benzothiazolon fragmentiert:



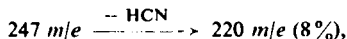
Diese Fragmentierung kann thermisch erfolgen oder durch eine McLafferty-Umlagerung der Form:



wie dies bereits von *Ogura, Sugimoto und Itoh*⁴⁾ für *N*-substituierte 2-Aminobenzoxazole und 2-Aminobenzothiazole beschrieben wurde. Für diese McLafferty-Umlagerung spricht auch die auf die Methylisocyanat-Abspaltung folgende Hydroxyl-Abspaltung:



Ferner beobachteten wir die Fragmentierung



wie diese ebenfalls von *Ogura et al.*⁴⁾, aber auch als Abspaltung von RCN von *Briggs, Shannon und Vouros*⁵⁾ diskutiert wurde.

Die spektroskopischen Daten der weiteren im chemischen Teil diskutierten Verbindungen sind in guter Übereinstimmung mit den bisher beschriebenen Spektren, wie dies die Tabellen 6 und 7 zeigen.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßling mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer (Modell 521) von 4000 - 300 cm^{-1} aufgenommen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden von ca. 10proz. Lösungen mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard ($\delta_{\text{TMS}} = 0 \text{ ppm}$) bei ca. 40°C mit einem Varian-60-A-Kernresonanzspektrometer gemessen. In einem Fall war es infolge der geringen Löslichkeit der Verbindung erforderlich, das NMR-Spektrum bei höherer Temperatur aufzunehmen (s. Tab. 6). Die $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren wurden mit einem

⁴⁾ H. Ogura, S. Sugimoto und T. Itoh, *Org. Mass Spectrom.* **3**, 1341 (1970).

⁵⁾ P. R. Briggs, T. W. Shannon und P. Vouros, *Org. Mass Spectrom.* **5**, 545 (1971).

Varian-A 56/60-Spektrometer mit Trifluoressigsäure als externem Standard ($\delta_{\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}} = 0$ ppm) aufgenommen. Die diskutierten Massenspektren wurden mit einem Varian MAT CH 5 bzw. CH 7 gemessen.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

A. Umsetzung von 2-Carbamoylbenzothiazol-*N*-oxiden mit Phosphoroxchlorid

7-Nitro-5-trifluormethyl-2-benzothiazolon (4a): In die Suspension von 307.2 g (1 mol) 2-Carbamoyl-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid in 3000 ml wasserfreiem Toluol tropft man bei 90–100°C Innentemp. langsam 153.3 g (1 mol) Phosphoroxchlorid ein, wobei die Heizquelle wegen der stark exothermen Reaktion gegebenenfalls kurzfristig zu entfernen ist. Dann wird noch 4 h bei 100–110°C nachgerührt und heiß von der ausgeschiedenen Polycyansäure abfiltriert. Beim Erkalten des Filtrats kristallisieren 216 g (82%) **4a** in farblosen Nadeln aus. Man saugt ab und wäscht das Produkt mit Wasser neutral. Schmp. 208–210°C.

$\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (264.2) Ber. C 36.37 H 1.17 F 21.57 N 10.60 S 12.14
Gef. C 36.6 H 1.3 F 21.3 N 10.7 S 12.0

5-Nitro-7-trifluormethyl-2-benzothiazolon (4b): 153.5 g (0.5 mol) 2-Carbamoyl-5-nitro-7-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid werden mit 76.5 g (0.5 mol) Phosphoroxchlorid in 700 ml wasserfreiem Toluol analog oben umgesetzt. Das auch in heißem Toluol schwerlösliche **4b** wird nach dem Erkalten des Ansatzes zusammen mit der Polycyansäure abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Aus Äthanol kristallisieren 100 g (76%) **4b** in farblosen Nadeln vom Schmp. 247–248°C.

$\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (264.2) Ber. C 36.37 H 1.17 N 10.60 O 18.17 S 12.14
Gef. C 36.5 H 1.2 N 10.7 O 17.9 S 12.0

5,7-Bis(trifluormethyl)-2-benzothiazolon (4c): 132.1 g (0.4 mol) 2-Carbamoyl-5,7-bis-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid werden in 400 ml wasserfreiem Toluol mit 61.2 g (0.4 mol) Phosphoroxchlorid analog oben umgesetzt. Von der Polycyansäure wird abfiltriert und das Toluol i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird mit Wasser neutral gewaschen. Aus verd. Äthanol gewinnt man 98 g (86 %) **4c**, fettig schimmernde, fast farblose Blättchen vom Schmp. 138–139°C.

$\text{C}_9\text{H}_3\text{F}_6\text{NOS}$ (287.2) Ber. C 37.64 H 1.05 F 39.69 N 4.88 O 5.57 S 11.16
Gef. C 37.4 H 1.2 F 39.2 N 5.2 O 5.5 S 11.4

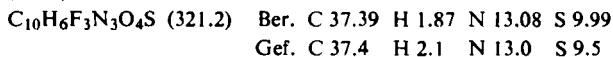
B. Umsetzung von *N*-substituierten 2-Carbamoylbenzothiazol-*N*-oxiden mit Phosphoroxchlorid

Allgemeine Arbeitsweise: 1 mol des entsprechenden *N*-substituierten 2-Carbamoylbenzothiazol-*N*-oxides und 1 mol Phosphoroxchlorid werden in Toluol oder Benzol (nachstehend angegeben) bei Raumtemp. gemischt und ca. 2 h am Rückflußkühler gekocht. Die anfängliche Suspension des *N*-Oxides löst sich nach erfolgter exothermer Umlagerung bei ca. 80–100°C (gegebenenfalls Heizquelle kurzfristig entfernen!) auf. Anschließend kommt es meistens vorübergehend zur Abscheidung der 2-Benzothiazolone **4a** und **4b**, die bei weiterem Kochen mit den in Lösung gleichzeitig vorhandenen Isocyanaten zu den leichter löslichen *N*-substituierten 2-Benzothiazolonen reagieren. Der Ansatz wird i. Vak. eingedampft⁶⁾, der Rückstand mit Wasser neutral gewaschen und umkristallisiert.

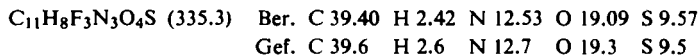
3-Methylcarbamoyl-7-nitro-5-trifluormethyl-2-benzothiazolon (9a): 64.2 g (0.2 mol) 2-Methylcarbamoyl-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid (**8**) werden in 350 ml Toluol mit 30.6 g (0.2 mol) Phosphoroxchlorid umgesetzt. Durch Umkristallisieren aus Äthanol

⁶⁾ Auf spezielle Abänderungen wird im Versuchsteil hingewiesen.

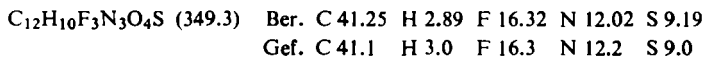
und gegebenenfalls wenig Acetonitril gewinnt man 44 g (69%) **9a** als farblose Nadeln vom Schmp. 150°C (Zers.).



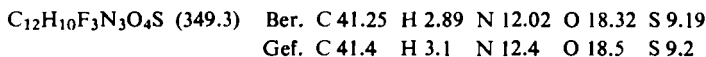
3-Äthylcarbamoyl-7-nitro-5-trifluormethyl-2-benzothiazolon (9b): Aus 33.5 g (0.1 mol) 2-Äthylcarbamoyl-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid und 15.3 g (0.1 mol) Phosphoroxchlorid in 250 ml Toluol gewinnt man 18 g (54%) **9b** als farblose Nadeln vom Schmp. 125–126°C (Zers.) (Äthanol/Acetonitril).



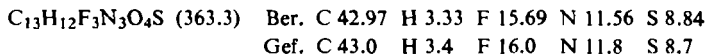
7-Nitro-3-propylcarbamoyl-5-trifluormethyl-2-benzothiazolon (9c): 34.9 g (0.1 mol) 7-Nitro-2-propylcarbamoyl-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid und 15.3 g (0.1 mol) Phosphoroxchlorid in 250 ml Benzol ergeben (aus Äthanol) 19.8 g (57%) farbloses, kristallines **9c** vom Schmp. 91–92°C.



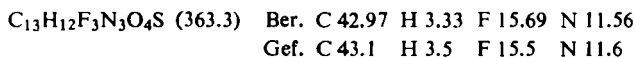
3-Isopropylcarbamoyl-7-nitro-5-trifluormethyl-2-benzothiazolon (9d): 34.9 g (0.1 mol) 2-Isopropylcarbamoyl-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid und 15.3 g (0.1 mol) Phosphoroxchlorid werden in 300 ml wasserfreiem Benzol umgesetzt. Nach dem Erkalten saugt man von nicht umgesetztem **4a** ab und entfernt aus dem Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. Man gewinnt 16.1 g (46%) **9d** in farblosen verfilzten Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 82–83°C.



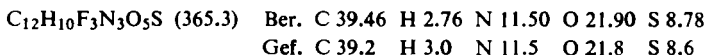
3-Butylcarbamoyl-7-nitro-5-trifluormethyl-2-benzothiazolon (9e): 72.6 g (0.2 mol) 2-Butylcarbamoyl-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid und 30.6 g (0.2 mol) Phosphoroxchlorid in 400 ml Benzol umgesetzt, liefern aus Äthanol 42 g (58%) **9e** als farblose Nadeln vom Schmp. 93–95°C.



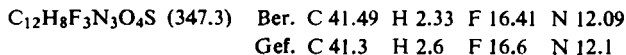
3-Isobutylcarbamoyl-7-nitro-5-trifluormethyl-2-benzothiazolon (9f): Analog **9e** (0.2 m Ansatz). Aus Äthanol 43.8 g (60%) farblose Nadeln vom Schmp. 104–105°C.



3-[(2-Methoxyäthyl)carbamoyl]-7-nitro-5-trifluormethyl-2-benzothiazolon (9g): 109.4 g (0.3 mol) 2-[(2-Methoxyäthyl)carbamoyl]-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid und 45.9 g (0.3 mol) Phosphoroxchlorid in 500 ml absol. Benzol umgesetzt, liefern aus Äthanol 77.7 g (71%) **9g** in farblosen Nadeln vom Schmp. 103–104°C.



3-Allylcarbamoyl-7-nitro-5-trifluormethyl-2-benzothiazolon (9h): 69.4 g (0.2 mol) 2-Allylcarbamoyl-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid und 30.6 g (0.2 mol) Phosphoroxchlorid werden in 400 ml absol. Benzol umgesetzt. Aus Äthanol gewinnt man 40 g (58%) **9h** als hellgelbe Nadeln vom Schmp. 103–104°C.



3-Benzylcarbamoyl-7-nitro-5-trifluormethyl-2-benzothiazolon (9i): 39.7 g (0.1 mol) 2-Benzylcarbamoyl-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid (dargestellt aus 2-Äthoxycarbonyl-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid und Benzylamin in Äthanol, gelbe Nadeln vom Schmp. 177–178°C) und 15.3 g (0.1 mol) Phosphoroxychlorid werden in 250 ml Toluol umgesetzt; aus Äthanol 22.2 g (56%) **9i**, farblose Nadeln vom Schmp. 112 bis 113°C.

$C_{16}H_{10}F_3N_3O_4S$ (397.4) Ber. C 48.36 H 2.54 F 14.34 N 10.57 S 8.07
Gef. C 48.5 H 2.7 F 14.2 N 10.8 S 7.9

3-Äthylcarbamoyl-5-chlor-7-nitro-2-benzothiazolon (11a): 60.3 g (0.2 mol) 2-Äthylcarbamoyl-5-chlor-7-nitrobenzothiazol-*N*-oxid und 30.6 g (0.2 mol) Phosphoroxychlorid werden in 600 ml absol. Toluol zur Reaktion gebracht. Von nicht umgesetztem **15** wird beim Erkalten abfiltriert. Das Filtrat wird i. Vak. zur Trockene eingedampft. Aus Äthanol/wenig Acetonitril gewinnt man 22 g (36%) **11a** in hellbraunen Nadeln vom Schmp. 129–130°C.

$C_{10}H_8ClN_3O_4S$ (301.8) Ber. C 39.79 H 2.68 Cl 11.76 N 13.92 O 21.21 S 10.4
Gef. C 39.8 H 3.1 Cl 11.6 N 14.0 O 21.2 S 10.4

5-Chlor-7-nitro-3-propylcarbamoyl-2-benzothiazolon (11b): Analog **11a** aus 31.5 g (0.1 mol) 5-Chlor-7-nitro-2-(propylcarbamoyl)benzothiazol-*N*-oxid und 15.3 g (0.1 mol) Phosphoroxychlorid in 250 ml absol. Toluol 14.2 g (45%) **11b** als farblose Nadeln vom Schmp. 96–97°C (Äthanol/Acetonitril).

$C_{11}H_{10}ClN_3O_4S$ (315.8) Ber. C 41.83 H 3.20 Cl 11.24 N 13.30 S 10.16
Gef. C 41.7 H 3.3 Cl 11.3 N 13.6 S 10.1

3-Butylcarbamoyl-5-chlor-7-nitro-2-benzothiazolon (11c): Analog **11a** aus 0.1 mol 2-Butylcarbamoyl-5-chlor-7-nitrobenzothiazol-*N*-oxid. Fast farblose Nadeln vom Schmp. 88–89°C (Äthanol). Ausb. 16.1 g (49%).

$C_{12}H_{12}ClN_3O_4S$ (329.8) Ber. C 43.69 H 3.67 Cl 10.76 N 12.73 O 19.41 S 9.73
Gef. C 43.7 H 3.9 Cl 10.8 N 12.6 O 19.5 S 9.8

5-Chlor-3-isobutylcarbamoyl-7-nitro-2-benzothiazolon (11d): Analog **11a** aus 0.1 mol 5-Chlor-2-isobutylcarbamoyl-7-nitrobenzothiazol-*N*-oxid. Fast farblose Nadelchen vom Schmp. 96–98°C (Äthanol). Ausb. 14.8 g (45%).

$C_{12}H_{12}ClN_3O_4S$ (329.8) Ber. C 43.69 H 3.67 Cl 10.76 N 12.73 O 19.41 S 9.73
Gef. C 43.3 H 3.9 Cl 10.8 N 12.7 O 19.6 S 9.5

3-Methylcarbamoyl-5-nitro-7-trifluormethyl-2-benzothiazolon (12a): Aus 64.2 g (0.2 mol) 2-Methylcarbamoyl-5-nitro-7-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid und 30.6 g (0.2 mol) Phosphoroxychlorid in 400 ml absol. Toluol gewinnt man 28.9 g (45%) **12a** in farblosen Nadeln vom Schmp. 120–121°C (Zers.) (Äthanol/Acetonitril).

$C_{10}H_6F_3N_3O_4S$ (321.2) Ber. C 37.39 H 1.87 F 17.75 N 13.08 O 19.93 S 9.99
Gef. C 37.4 H 2.3 F 18.0 N 13.0 O 20.0 S 10.2

3-Äthylcarbamoyl-5-nitro-7-trifluormethyl-2-benzothiazolon (12b): Analog **12a** aus 0.2 mol 2-Äthylcarbamoyl-5-nitro-7-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid 30.2 g (45%) **12b** als farblose Nadeln (Äthanol/Acetonitril). **12b** geht beim Erhitzen direkt in **4b** vom Schmp. 247 bis 248°C über.

$C_{11}H_8F_3N_3O_4S$ (335.3) Ber. C 39.40 H 2.42 F 17.00 N 12.53 O 19.09 S 9.57
Gef. C 39.3 H 2.8 F 17.3 N 12.8 O 19.1 S 9.6

C. Umsetzung von 2-Äthoxycarbonylbenzothiazol-*N*-oxiden mit Phosphoroxchlorid

7-Nitro-5-trifluormethyl-2-benzothiazolon (4a): 67.2 g (0.2 mol) 2-Äthoxycarbonyl-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid (**13**) und 30.6 g (0.2 mol) Phosphoroxchlorid werden in 350 ml absol. Toluol vorsichtig auf 90–110°C erwärmt. Ab ca. 95°C kommt es zu einer stürmischen CO₂-Entwicklung, wobei das *N*-Oxid in Lösung geht. Man kocht 1 h unter Rückfluß und läßt erkalten. Das ausgeschiedene **4a** wird mit Wasser neutral gewaschen. Ausb. 39 g (74%). Schmp. 207–208°C.

5-Chlor-7-nitro-2-benzothiazolon (15): 60.5 g (0.2 mol) 2-Äthoxycarbonyl-5-chlor-7-nitrobenzothiazol-*N*-oxid (**14**) liefern, mit 30.6 g (0.2 mol) Phosphoroxchlorid in 250 ml absol. Toluol analog oben umgesetzt, nach Erkalten 26 g (56%) **15** in hellbraunen Nadeln vom Schmp. 248–249°C.

$C_7H_3ClN_2O_3S$ (230.7) Ber. C 36.44 H 1.31 Cl 15.37 N 12.14 S 13.90

Gef. C 36.6 H 1.5 Cl 15.4 N 12.4 S 13.8

[282/73]