

Benzothiazol-*N*-oxide, III¹⁾**Über die Synthese von 1-Arylimino-(S^{IV})benzothiazol-2-carbonsäure-äthylestern**

Klaus Wagner*)*, Kurt Ley und Linthard Oehlmann

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium und Ingenieur-Abteilung
Angewandte Physik der Bayer AG, D-5090 Leverkusen

Eingegangen am 31. August 1973

2-Äthoxycarbonylbenzothiazol-*N*-oxide²⁾ reagieren mit Phenylisocyanat bzw. *N*-Sulfinylarylaminen unter CO₂- bzw. SO₂-Abspaltung zu 1-Arylimino-(S^{IV})benzothiazol-2-carbonsäure-äthylestern (11)³⁾. Ihre Strukturen werden an Hand der spektroskopischen Daten und chemischen Reaktionen diskutiert. Die gleichzeitige Bildung von Isomeren der heteroaromatischen Schwefelimine (19) konnte in zwei Fällen experimentell nachgewiesen werden.

Benzothiazole *N*-Oxides, III¹⁾**Synthesis of Ethyl 1-Arylimino-(S^{IV})benzothiazole-2-carboxylates**

2-Ethoxycarbonylbenzothiazole *N*-oxides²⁾ react with phenyl isocyanate or *N*-sulfinylarylamines to form ethyl 1-arylimino-(S^{IV})benzothiazole-2-carboxylates (11) with elimination of CO₂ or SO₂, respectively³⁾. The structures of 11 are discussed on the basis of the spectroscopic data and the chemical reactions. In two cases it was possible to prove experimentally the simultaneous formation of isomers of the heteroaromatic sulfur imines (19).

Heteroaromatische *N*-Oxide reagieren in vielen Fällen als potentielle 1,3-dipolare Systeme mit Dipolarophilen unter Cycloadditionsreaktionen. Das erste Beispiel einer 1,3-dipolaren Cycloaddition eines heteroaromatischen *N*-Oxides wurde von Hayashi⁴⁾ beschrieben, der durch Umsetzung von Phenanthridin-*N*-oxid (1) mit Phenylisocyanat das 6-Anilinophenanthridin (2) erhalten hatte. In analoger Weise reagieren auch Pyridin-*N*-oxid⁵⁾, Isochinolin-*N*-oxid⁵⁾ und 1-Methylbenzimidazol-3-oxid⁶⁾ unter Desoxygenierung und nucleophiler Substitution durch den Anilinrest in α -Stellung zur ursprünglichen *N*-Oxidgruppierung. 1,2-Dimethylbenzimidazol-3-oxid (3) setzt sich dagegen mit Phenylisocyanat zum 6-Anilino-1,2-dimethylbenzimidazol (4) um⁷⁾.

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

1) II. Mitteil.: Kl. Wagner und L. Oehlmann, Chem. Ber. 107, 305 (1974).

2) S. I. Mitteil.: Kl. Wagner, H. Heitzer und L. Oehlmann, Chem. Ber. 106, 640 (1973).

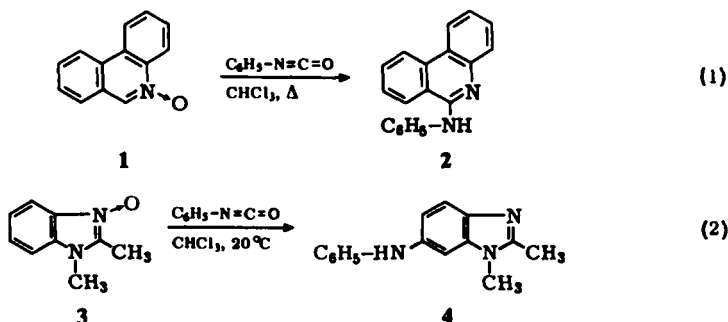
3) Farbenfabriken Bayer AG (Erf. Kl. Wagner und K. Ley), DOS 2060940 (15. 6. 72) [C. A. 77, 116045n (1972)].

4) E. Hayashi, Yakugaku Zasshi 81, 1030 (1961).

5) R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 565 (1963).

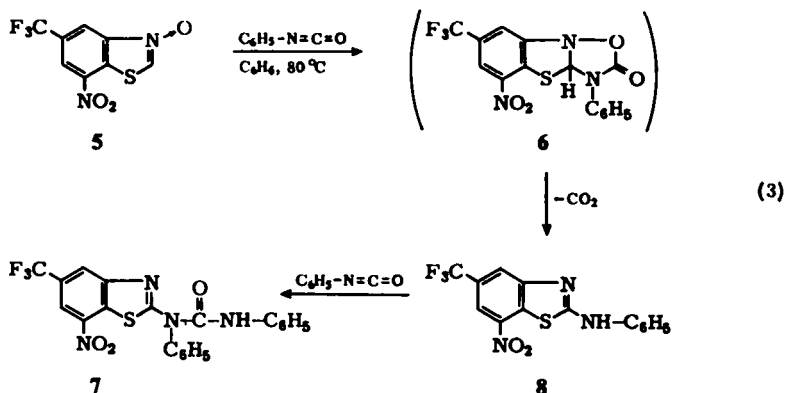
6) S. Takahashi und H. Kano, Tetrahedron Lett. 1963, 1687.

7) S. Takahashi und H. Kano, Chem. Pharm. Bull. 14 (11), 1219 (1966).



Aufgrund unserer neu aufgefundenen Synthese für Benzothiazol-*N*-oxide²⁾ erschien es interessant, auch diese bisher nur wenig bearbeitete Stoffklasse hinsichtlich ihres 1,3-dipolaren Reaktionsvermögens zu untersuchen.

Das aus dem 2-Äthoxycarbonyl-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid durch Verseifung und nachfolgende Decarboxylierung leicht zugängliche 7-Nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid (5)²⁾ reagiert erwartungsgemäß mit 2 mol Phenylisocyanat über eine typische 1,3-dipolare Cycloaddition unter Kohlendioxidabspaltung zum substituierten 1,3-Diphenylharnstoff 7. In Analogie zu den oben erwähnten Umsetzungen ist auch hier das primäre Cycloadditionsprodukt 6 nicht faßbar. 8 kann unter geeigneten Reaktionsbedingungen isoliert werden.



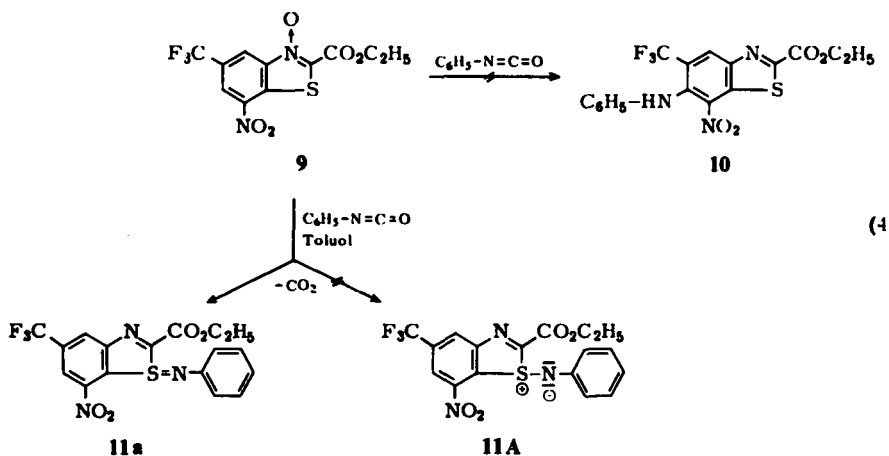
Zu einem bisher unbekanntem und völlig unerwarteten Reaktionsverlauf kommt es dagegen bei der Umsetzung der 2-Äthoxycarbonylbenzothiazol-*N*-oxide mit Phenylisocyanat. So reagiert das 2-Äthoxycarbonyl-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid (9) beim Erwärmen mit Phenylisocyanat zwar ebenfalls unter Kohlendioxidabspaltung zu einer tiefroten, kristallinen Verbindung 11a, bei der es sich allerdings keinesfalls – in Analogie zu 1 und 3 – um das zu erwartende 6-Anilinobenzothiazol 10 handeln konnte.

Das IR-Spektrum zeigt keine NH-Bande. Im Absorptionsbereich der funktionellen Gruppen beobachten wir lediglich eine aufgespaltene Carbonylbande bei 1739 und 1742 cm^{-1} , welche der Estergruppe zuzuordnen ist. Das 60 MHz-Protonenresonanz-

spektrum weist neben der Estergruppe bei 1.16 (t) und 4.28 ppm (q) ein Multiplett mit Zentrum bei 7.25 ppm auf, welches 5 Protonen entspricht. Ferner beobachten wir zwei Dubletts bei 7.95 und 8.32 ppm mit einer Kopplungskonstanten $J_{\text{HHmeta}} = 2$ Hz. Diese Resonanzsignale sind den beiden zur Trifluormethylgruppe *o*-ständigen Protonen zuzuordnen. Letztere Tatsache schließt eine Substitution des Heteroaromaten entsprechend der Struktur **10** in 4- oder 6-Stellung eindeutig aus.

Die Unterscheidung zwischen den beiden Konstitutionen **11a** und **11A** konnte mit Hilfe der ESCA-Spektroskopie*) eindeutig getroffen werden. Das NIS-Photoelektronenspektrum besteht aus einem Dublett mit dem Intensitätsverhältnis 1:2. Die weniger intensive Linie bei geringeren kinetischen Energien ist dem Stickstoffatom der NO₂-Gruppe zuzuordnen. Damit scheidet die polare Struktur **11A** aus, da für diese das umgekehrte Intensitätsverhältnis zu erwarten wäre. Dieser Befund wird auch durch die Lage der S2p-Linie bestätigt.

Die weiteren Untersuchungen, insbesondere die chemischen Abbaureaktionen, gestatteten es schließlich, dem Reaktionsprodukt **11a** die Struktur eines 7-Nitro-1-phenylimino-5-trifluormethyl-(S^{IV})benzothiazol-2-carbonsäure-äthylesters zuzuordnen.



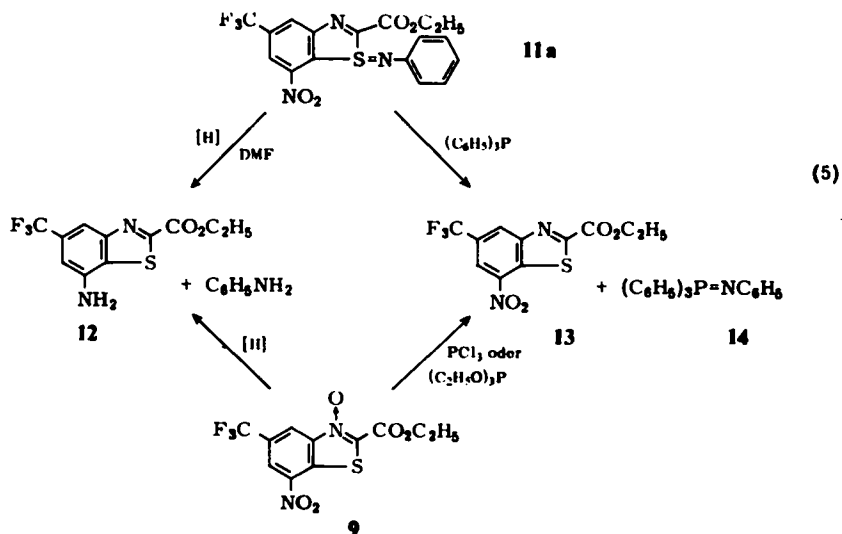
Damit konnte erstmals ein Vertreter der bislang unbekanntenen heteroaromatischen Schwefelimine synthetisiert werden.

Überraschenderweise erhält man **11a** auch beim Ersatz von Phenylisocyanat durch *N*-Sulfinylanilin. Die Reaktion verläuft in diesem Falle unter Schwefeldioxidentwicklung.

Zur chemischen Strukturaufklärung von **11a** wurden nachfolgende Abbauersuche durchgeführt.

Die katalytische Hydrierung führt unter Abspaltung von Anilin zum Benzothiazol **12**, das mit dem aus **9** – ebenfalls durch katalytische Hydrierung – erhaltenen Produkt identisch ist.

*) Wir danken Herrn Dr. H. Holm, Zentralbereich Ingenieur-Abteilung Angewandte Physik für die Aufnahme und Diskussion der ESCA-Spektren.



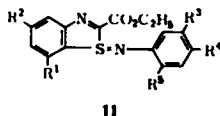
Triphenylphosphin spaltet das Schwefelimin **11a** unter Bildung von Triphenylphosphin-phenylimin (**14**) und dem zugehörigen Benzothiazol **13**, das wiederum mit dem Desoxygenierungsprodukt von **9** identisch ist.

Die neuen 1-Arylimino-(*S*^{IV})benzothiazol-2-carbonsäure-äthylester **11** stellen gut kristallisierte, gelbe bis tiefrote stabile Verbindungen dar.

Die gemäß Gleichung (4) verlaufende Redoxreaktion wird vorzugsweise in inerten organischen Lösungsmitteln bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Anstelle der Arylisocyanate wurden überwiegend die gut zugänglichen *N*-Sulfinylarylamine eingesetzt.

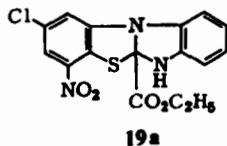
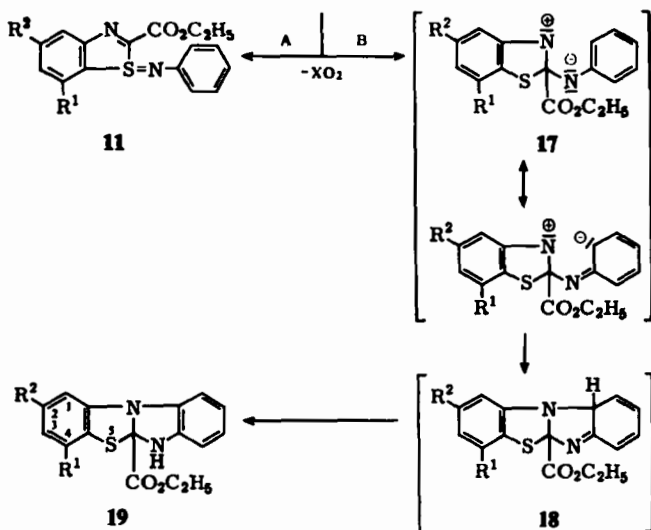
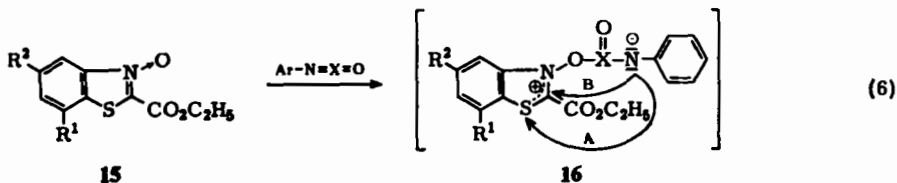
Nachfolgende Tabelle enthält einige charakteristische Vertreter von **11**.

Tab. 1. 1-Arylimino-(*S*^{IV})benzothiazol-2-carbonsäure-äthylester

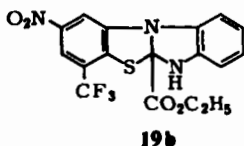
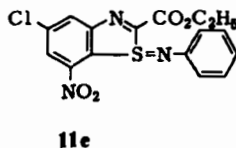


	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmp. (°C)	Ausb. (%)
11a	NO ₂	CF ₃	H	H	H	148–150	63
b	NO ₂	CF ₃	Cl	H	H	118–120	56
c	NO ₂	CF ₃	H	NO ₂	H	187–189	40
d	NO ₂	CF ₃	H	Cl	Cl	187–188	58
e	NO ₂	Cl	H	H	H	109–110	42
f	CF ₃	NO ₂	H	H	H	129–130	33
g	NO ₂	NO ₂	H	Cl	Cl	221–223	45
h	NO ₂	CF ₃	CF ₃	H	Cl	129–131	61

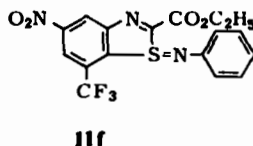
Was den Bildungsmechanismus von **11** betrifft, so nehmen wir an, daß zunächst am *N*-Oxidsauerstoff von **15** eine Acylierung zu **16** erfolgt. Dieses nicht faßbare Primäraddukt kann sich nun gemäß Weg A durch Kohlendioxid- bzw. Schwefeldioxid-Abspaltung bei gleichzeitig intramolekularem nucleophilem Angriff auf das positionierte Schwefelatom zu **11** stabilisieren oder aber gemäß B durch einen Angriff in der 2-Stellung über **17** und **18** unter Wasserstoffverschiebung und Rearomatisierung die isomeren Benzimidazo[2,1-*b*]benzothiazole **19** liefern. Daß auch die letztgenannte



isomer mit



isomer mit



Möglichkeit tatsächlich neben Weg A eintreten kann, wird durch die Isolierung von Verbindungen, denen wir aufgrund spektroskopischer Untersuchungen die Strukturen **19a** und **19b** zuschreiben, bestätigt.

Das IR-Spektrum von **19a** zeigt eine scharfe, starke NH-Bande bei 3325 cm^{-1} . Im Carbonylbereich werden drei Absorptionsbanden bei 1687 (s) , 1698 (s) und $1715\text{ cm}^{-1}\text{ (m)}$ beobachtet. Das 60 MHz-Protonenresonanzspektrum von **19a** mit Dimethylsulfoxid- D_6 als Lösungsmittel besteht aus einem Triplett mit der chemischen Verschiebung δ 1.36 ppm und aus einem Quartett bei 4.42 ppm für den Äthylesterrest. Ferner beobachten wir ein Multipllett zwischen 6.9 und 7.6 ppm, welches 7 Protonen entspricht. Nach Austausch mit Methanol- D_4 enthält dieses Multipllett nur noch 6 Protonen.

Im Gegensatz dazu wird im IR-Spektrum von **11e** keine NH-Absorption beobachtet. Die Estercarbonylbande bei 1736 cm^{-1} ist scharf und sehr stark. Das 60 MHz-Protonenresonanzspektrum weist neben der Äthylestergruppe (1.13 ppm t, 4.24 ppm q) ein Multipllett mit Zentrum bei 7.20 ppm auf, welches den 5 Protonen des Phenylrestes zuzuordnen ist. Für die beiden heteroaromatischen Protonen 4-H und 6-H beobachten wir ein AB-System bei 7.70 und 8.03 ppm mit der Kopplungskonstanten $J_{\text{HH} \textit{meta}} = 2\text{ Hz}$. Diese Shiftlage und Shiftdifferenz entspricht denen wie sie bei 5,7-disubstituierten Benzothiazolen und -benzothiazolonen beobachtet wurden¹⁾.

Die NH-Absorption von **19b** bei 3323 cm^{-1} ist schwach. Auch hier beobachten wir im IR-Spektrum wie bei **19a** eine Aufspaltung der Carbonylbande, allerdings nur in zwei Banden bei 1685 und 1723 cm^{-1} . Das 60 MHz-Protonenresonanzspektrum von **19b** wurde mit CDCl_3 als Lösungsmittel aufgenommen und enthält folgende Resonanzsignale: 1.50 ppm t (CH_3 -Gruppe des Äthylesterrestes), 4.52 ppm q (zugehörige CH_2 -Gruppe), Multipllett mit Schwerpunkt bei 7.2 ppm, das vier Protonen entspricht. Der Austausch mit Methanol- D_4 zeigt, daß in diesem Multipllett ein NH-Proton enthalten ist. Bei 7.68 ppm beobachten wir ein Dublett (1 Proton), welches noch weitere kleine Kopplungen erkennen läßt. Das weitere Resonanzsignal bei 8.00 ppm ist den beiden zur Nitrogruppe *o*-ständigen Protonen zuzuordnen, welche praktisch eine identische chemische Verschiebung besitzen. Im 220 MHz-Protonenresonanzspektrum^{*)} erscheint das NH-Proton separiert von den aromatischen und heteroaromatischen Protonen bei 8.18 ppm. Durch H/D-Austausch mit CD_3OD kann dieses Signal eindeutig einem NH-Proton zugeordnet werden. Wie auch im 60 MHz-NMR-Spektrum werden die zur Nitrogruppe *o*-ständigen Protonen als Singulett bei 7.97₉ ppm beobachtet. Die verbleibenden 4 aromatischen Protonen bilden ein typisches ABCD-System für eine 1,2-Benzo-Verbindung mit Signalen bei 7.61₃ (Dublett)**), 7.27₂ (Triplet)**), 7.09₀ (Dublett)**) und 6.97₇ ppm (Triplet)**).

Das IR-Spektrum von **11f** zeigt wie auch bei Verbindung **11e** eine scharfe, sehr starke Carbonylabsorption bei 1743 cm^{-1} . Sowohl das 60 MHz- als auch das 220 MHz-Kernresonanzspektrum bestätigen die angegebene Struktur **11f**. Bei einer Meßfrequenz

*) Wir danken Herrn Dr. D. Wendisch, Zentralbereich Ingenieur-Abteilung, Angewandte Physik für die Aufnahme und Diskussion der 220 MHz-Kernresonanzspektren.

***) Es werden nur *o*-Kopplungen beobachtet, da *m*- und *p*-Kopplungen bei 220 MHz nicht mehr aufgelöst werden.

von 220 MHz werden mit CDCl_3 als Lösungsmittel folgende Signale beobachtet: $\delta = 8.52_2$ ppm und $\delta = 8.40_9$ ppm für 4-H und 6-H. Im Bereich von ca. 7.0–7.4 ppm werden die 5 Protonen des monosubstituierten Benzolkernes gefunden, die folgendermaßen zugeordnet werden können: $\delta_{\text{H}_{o,o'}} = 7.09_0$ ppm, $\delta_{\text{H}_{m,m'}} = 7.29_5$ ppm, $\delta_{\text{H}_p} = 7.20_4$ ppm. Die CH_2 -Gruppe des Äthylestersubstituenten erscheint als Quartett bei 4.28₄ ppm und die zugehörige Methylgruppe als Triplet bei 1.20₄ ppm.

Die Massenspektren der Verbindungen **19a** und **10e** (Molpeak m/e 377) sowie **19b** und **11f** (Molpeak m/e 411) sind bis auf einige Intensitätsunterschiede gleich, so daß sich damit keine eindeutigen Hinweise zum Strukturunterschied ergeben. Die N1S-Photoelektronenspektren zeigen das gleiche Bild, wie es für die Verbindung **11a** bereits diskutiert wurde. Die S2p-Linie wird für **19a** und **19b** bei höheren kinetischen Energien gefunden als für **11e** und **11f**. Dieser Befund erhärtet zusätzlich zu den bereits diskutierten spektroskopischen Daten die getroffene Strukturzuordnung, da vierwertiger Schwefel bei höheren kinetischen Energien beobachtet wird, als dies für zweiwertigen Schwefel der Fall ist⁸⁾. Polare Strukturen analog zu **11A** sind nach den ESCA-Spektren auch für **11e** und **11f** auszuschließen.

Die Trennung der beiden Isomerenpaare **19a/11e** und **19b/11f** gelingt durch fraktionierte Kristallisation.

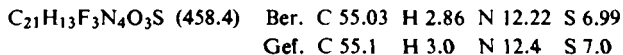
Im Gegensatz zu den tieffarbigem heteroaromatischen Schwefelaminen **11e** und **11f** sind ihre Isomeren **19a** und **19b** lediglich hellgelb und weisen darüber hinaus beträchtlich höhere Schmelzpunkte auf.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßling mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer Modell 521 von 4000–300 cm^{-1} aufgenommen. Die Protonenresonanzspektren wurden von ca. 10proz. Lösungen mit Tetramethylsilan als innerem Standard ($\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm) gemessen. Die Meßtemperaturen betragen ca. 40°C bei Aufnahme der Spektren mit dem Kernresonanzspektrometer Varian-60-A und 16°C am Varian-HR-220. Die Massenspektren wurden mit dem Spektrometer Varian MAT CH5 bzw. CH7 aufgenommen. Die diskutierten ESCA-Spektren wurden mit einem Elektronenspektrometer der Firma AEI mit der Röntgenröhre Al K_{α} gemessen.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Darstellung der *N*-Sulfinylaniline erfolgte nach literaturbekannten Methoden⁹⁾.

1-(7-Nitro-5-trifluormethyl-2-benzothiazolyl)-1,3-diphenylharnstoff (**7**): 13.2 g (0.05 mol) 7-Nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid (**5**) und 11.9 g (0.1 mol) Phenylisocyanat werden in 250 ml trockenem Benzol 1 h am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert man den Rückstand aus Acetonitril um. Gelbliche Kristalle vom Schmp. 239–240°C. Ausb. 14.4 g (63%).



⁸⁾ K. Siegbahn et al., ESCA, Atomic, Molecular and solid state structure studied by means of Electron Spectroscopy, Almquist and Wiksells Boltryckeri AB, Uppsala 1967.

⁹⁾ A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. **274**, 173 (1893); G. Kresze und W. Wucherpfennig, in Newer Methods of Preparative Organic Chemistry, Bd. V, S. 113–115, Academic Press, New York, N. Y. 1968.

7-Nitro-1-phenylimino-5-trifluormethyl-(S^{IV})benzothiazol-2-carbonsäure-äthylester (11a): 134.5 g (0.4 mol) 2-Äthoxycarbonyl-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid (9) und 47.6 g (0.4 mol) Phenylisocyanat werden in 700 ml trockenem Toluol bis zur Beendigung der Kohlendioxidabspaltung (ca. 2 h) auf 100–110°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der tiefrote kristalline Rückstand aus Äthanol und gegebenenfalls wenig Acetonitril umkristallisiert. Man gewinnt 103 g (63%) **11a** in Form blutroter Nadeln vom Schmp. 148–150°C.

$C_{17}H_{12}F_3N_3O_4S$ (411.4) Ber. C 49.64 H 2.94 F 13.86 N 10.21 O 15.56 S 7.80
Gef. C 49.9 H 2.9 F 14.1 N 10.4 O 15.7 S 7.8

1-(3-Chlorphenylimino)-7-nitro-5-trifluormethyl-(S^{IV})benzothiazol-2-carbonsäure-äthylester (11b): 67.2 g (0.2 mol) 9 und 24.7 g (0.2 mol) *N*-Sulfinyl-3-chloranilin werden in 200 ml Toluol analog vorstehend bis zur Beendigung der Schwefeldioxidabspaltung erhitzt. Aus Cyclohexan gewinnt man 50.0 g (56%) **11b** als orangefarbene Nadeln vom Schmp. 118 bis 120°C.

$C_{17}H_{11}ClF_3N_3O_4S$ (445.9) Ber. C 45.80 H 2.49 Cl 7.96 N 9.42 O 14.35 S 7.20
Gef. C 46.0 H 2.6 Cl 7.8 N 9.6 O 14.1 S 7.1

7-Nitro-1-(4-nitrophenylimino)-5-trifluormethyl-(S^{IV})benzothiazol-2-carbonsäure-äthylester (11c): 33.6 g (0.1 mol) 9 und 18.4 g (0.1 mol) *N*-Sulfinyl-4-nitroanilin werden in 150 ml Toluol 1 h unter Rückfluß gekocht. Aus Äthanol gelbe, schimmernde Blättchen vom Schmp. 187–189°C. Ausb. 18.4 g (40%).

$C_{17}H_{11}F_3N_4O_6S$ (456.4) Ber. C 44.74 H 2.43 F 12.49 N 12.33 O 21.02 S 7.04
Gef. C 44.8 H 2.7 F 12.2 N 12.4 O 21.3 S 6.9

1-(2,4-Dichlorphenylimino)-7-nitro-5-trifluormethyl-(S^{IV})benzothiazol-2-carbonsäure-äthylester (11d): 33.6 g (0.1 mol) 9 und 20.8 g (0.1 mol) *N*-Sulfinyl-2,4-dichloranilin werden in 100 ml Toluol 1 h unter Rückfluß gekocht. Der beim Erkalten entstehende orangefrote Kristallbrei liefert aus wenig Essigester 28.2 g (58%) **11d** vom Schmp. 187–188°C.

$C_{17}H_{10}Cl_2F_3N_3O_4S$ (480.3) Ber. C 42.52 H 2.10 Cl 14.76 N 8.74 O 13.33 S 6.68
Gef. C 42.3 H 2.4 Cl 14.6 N 8.9 O 13.2 S 6.7

5-Chlor-7-nitro-1-phenylimino-(S^{IV})benzothiazol-2-carbonsäure-äthylester (11e) und sein Isomeres 2-Chlor-4-nitro-5a,6-dihydrobenzimidazo[2,1-b]benzothiazol-5a-carbonsäure-äthylester (19a): 90.6 g (0.3 mol) 2-Äthoxycarbonyl-5-chlor-7-nitrobenzothiazol-*N*-oxid und 35.7 g (0.3 mol) Phenylisocyanat werden in 300 ml Toluol 2 h am Rückflußkühler gekocht. Beim Stehenlassen in Eis kristallisiert zunächst **19a**. Aus Acetonitril 16.8 g (15%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 217–218°C.

$C_{16}H_{12}ClN_3O_4S$ (377.9) Ber. C 50.86 H 3.20 Cl 9.39 N 11.11 O 16.94 S 8.49
Gef. C 50.7 H 3.4 Cl 9.7 N 11.2 O 17.0 S 8.4

Das Toluolfiltrat von **19a** wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Man gewinnt 47.5 g (42%) **11e** in Form orangefroter Nadeln vom Schmp. 109–110°C.

$C_{16}H_{12}ClN_3O_4S$ (377.9) Ber. C 50.86 H 3.20 Cl 9.39 N 11.11 O 16.94 S 8.49
Gef. C 50.7 H 3.2 Cl 9.2 N 11.4 O 17.7 S 8.1

5-Nitro-1-phenylimino-7-trifluormethyl-(S^{IV})benzothiazol-2-carbonsäure-äthylester (11f) und sein Isomeres 2-Nitro-4-trifluormethyl-5a,6-dihydrobenzimidazo[2,1-b]benzothiazol-5a-carbonsäure-äthylester (19b): 67.2 g (0.2 mol) 2-Äthoxycarbonyl-5-nitro-7-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid und 23.8 g (0.2 mol) Phenylisocyanat werden in 200 ml Toluol bis zur Beendi-

gung der Kohlendioxidabspaltung gekocht. Anschließend läßt man den Ansatz 12 h bei Raumtemp. stehen. Dabei kristallisiert **19b** in gelben Nadeln aus. Ausb. 8.4 g (10%), Schmp. 207–208°C (Acetonitril).

$C_{17}H_{12}F_3N_3O_4S$ (411.4) Ber. C 49.64 H 2.94 F 13.86 N 10.21 O 15.56 S 7.8
Gef. C 49.9 H 2.9 F 13.9 N 10.4 O 15.3 S 7.9

Das Toluolfiltrat von **19b** wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Man gewinnt 27.1 g (33%) **11f** in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 129 bis 130°C.

$C_{17}H_{12}F_3N_3O_4S$ (411.4) Ber. C 49.64 H 2.94 F 13.86 N 10.21 O 15.56 S 7.8
Gef. C 49.5 H 3.0 F 13.9 N 10.3 O 15.5 S 7.9

1-(2,4-Dichlorphenylimino)-5,7-dinitro-(S^{IV})benzothiazol-2-carbonsäure-äthylester (11g): 31.3 g (0.1 mol) 2-Äthoxycarbonyl-5,7-dinitrobenzothiazol-*N*-oxid und 20.8 g (0.1 mol) *N*-Sulfinyl-2,4-dichloranilin werden in 100 ml Toluol 1 h am Rückflußkühler gekocht und der Ansatz heiß filtriert. Beim Erkalten kristallisieren 20.6 g (45%) **11g** in Form orangeroter Nadeln, die nach Waschen mit wenig Benzol rein erhalten werden. Schmp. 221–223°C.

$C_{16}H_{10}Cl_2N_4O_6S$ (457.3) Ber. C 42.03 H 2.21 Cl 15.50 N 12.25 O 20.99 S 7.02
Gef. C 42.0 H 2.2 Cl 15.6 N 12.4 O 21.1 S 7.0

1-[2-Chlor-5-(trifluormethyl)phenylimino]-7-nitro-5-trifluormethyl-(S^{IV})benzothiazol-2-carbonsäure-äthylester (11h): 33.6 g (0.1 mol) **9** und 24.2 g (0.1 mol) *N*-Sulfinyl-2-chlor-5-(trifluormethyl)anilin werden in 150 ml Toluol 1 h auf 110°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Man gewinnt 31.2 g (61%) **11h** in Form orangegelber Nadeln vom Schmp. 129–131°C.

$C_{18}H_{10}ClF_6N_3O_4S$ (513.9) Ber. C 42.07 H 1.97 Cl 6.91 F 22.18 N 8.17
Gef. C 42.2 H 2.2 Cl 6.6 F 22.4 N 8.2

Chemische Abbauersuche von **11a**

Katalytische Hydrierung: Eine Lösung von **11a** in Dimethylformamid wird in Gegenwart von Raney-Nickel-B bei 50°C Innentemp. hydriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. über eine kleine Kolonne abgezogen, der halb feste Rückstand mit wenig Äthanol digeriert und abgesaugt. Aus dem Äthanol. Filtrat läßt sich das gebildete *Anilin* i. Vak. abdestillieren und als Acetanilid eindeutig charakterisieren.

Der Filterrückstand liefert, aus Äthanol umkristallisiert, gelbe Kristalle vom Schmp. 157–158°C, in ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften identisch mit dem aus **9** — ebenfalls durch katalytische Hydrierung — erhaltenen 7-Amino-5-(trifluormethyl)benzothiazol-2-carbonsäure-äthylester (**12**).

*Katalytische Hydrierung von 2-Äthoxycarbonyl-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid (9):* 33.6 g (0.1 mol) **9** werden in 400 ml Äthanol in Gegenwart von 14 g Raney-Nickel-B bei 30°C Innentemp. hydriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 19.8 g (68%) **12** vom Schmp. 157–158°C.

$C_{11}H_9F_3N_2O_2S$ (290.2) Ber. C 45.52 H 3.14 F 19.64 N 9.65 O 11.03 S 11.0
Gef. C 45.6 H 3.2 F 19.7 N 9.7 O 11.1 S 10.8

*Umsetzung von **11a** mit Triphenylphosphin:* In die Lösung von **11a** in Chloroform tropft man bei Raumtemp. eine äquimolare Menge Triphenylphosphin — gelöst in wenig Chloroform — ein, kocht den Ansatz 3 h unter Rückfluß und dampft i. Vak. ein. Das zurückbleibende Öl kristallisiert beim Anreiben mit wenig Leichtbenzin/Äthanol (3:1) durch. Der feste

Rückstand wird nun in heißem Leichtbenzin gelöst und langsam erkalten gelassen. Dabei kristallisieren fast farblose Kristalle vom Schmp. 130–131°C (Leichtbenzin), die sich in ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften mit *Triphenylphosphin-phenylimin* (14) (Lit.¹⁰) Schmp. 128–130°C) als identisch erwiesen.

Obiges Leichtbenzinfiltrat wird i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der feste Rückstand liefert aus Leichtbenzin/Äthanol (5:1) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 78–80°C, die sich mit dem Desoxygenierungsprodukt von 9, dem *7-Nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-2-carbonsäure-äthylester* (13)²⁾ als identisch erwiesen.

¹⁰ L. Horner und H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. 627, 142 (1959).