

Benzothiazol-*N*-oxide, IV<sup>1)</sup>

## Synthese und Reaktivität von 2-Cyanbenzothiazol-*N*-oxiden und 2-Benzothiazolcarbonitrilen

Klaus Wagner<sup>\*)</sup>\* und Linthard Oehlmann

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

Eingegangen am 24. Juni 1975

---

2-Carbamoylbenzothiazol-*N*-oxide 2<sup>2)</sup> reagieren mit Phosphoroxchlorid in Pyridin zu den bislang unbekanntenen hochreaktiven 2-Cyanbenzothiazol-*N*-oxiden 1 deren wässrig-alkalische Hydrolyse die prototropen 2-Hydroxybenzothiazol-*N*-oxide 4 liefert. 2-Benzothiazolcarboxamide 8 dehydratisieren in siedendem Phosphoroxchlorid zu den 2-Benzothiazolcarbonitrilen 9. Spektroskopische Daten werden diskutiert.

**Benzothiazole *N*-Oxides, IV<sup>1)</sup>**

**Synthesis and Reactivity of 2-Cyanbenzothiazole *N*-Oxides and 2-Benzothiazolecarbonitriles**

2-Carbamoylbenzothiazole *N*-oxides 2<sup>2)</sup> react with phosphoryl chloride in pyridine to produce the hitherto unknown highly reactive 2-cyanbenzothiazole *N*-oxides 1, whose aqueous alkaline hydrolysis yields prototropic 2-hydroxybenzothiazole *N*-oxides 4. 2-Benzothiazolecarboxamides 8 dehydrate in boiling phosphoryl chloride to yield the 2-benzothiazolecarbonitriles 9. Spectroscopic data are discussed.

---

### A. Synthese und Reaktivität von 2-Cyanbenzothiazol-*N*-oxiden

Die durch Umsetzung von 2-Alkoxy-carbonylbenzothiazol-*N*-oxiden mit wässrigem Ammoniak gut zugänglichen 2-Carbamoylbenzothiazol-*N*-oxide 2<sup>2)</sup> setzen sich mit Phosphoroxchlorid in Pyridin unter milden Reaktionsbedingungen zu 2-Cyanbenzothiazol-*N*-oxiden 1 um. In siedendem Phosphoroxchlorid tritt unter Abspaltung von Cyansäure eine intramolekulare Redoxreaktion unter Bildung von 2-Benzothiazolonen 3 ein<sup>3)</sup>.

Die Dehydratisierung von 2 zu 1 wird vorzugsweise in überschüssigem Pyridin bei 20–50°C durchgeführt. Die gebildeten 2-Cyanbenzothiazol-*N*-oxide lassen sich durch mehrstündiges Nachrühren und Eingießen des Reaktionsansatzes in Eiswasser leicht isolieren und sind in vielen Fällen bereits für weitere Umsetzungen rein genug.

---

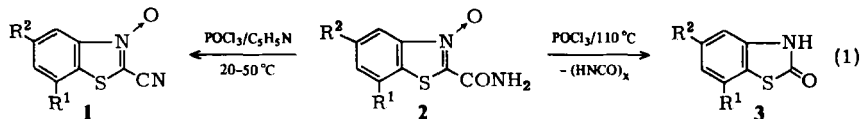
<sup>\*)</sup> Neue Anschrift: Bayer AG, Sparte Pflanzenschutz, Anwendungstechnik, Biologische Forschung, D-5090 Leverkusen.

<sup>1)</sup> III. Mittel.: K. Wagner, K. Ley und L. Oehlmann, Chem. Ber. 107, 414 (1974).

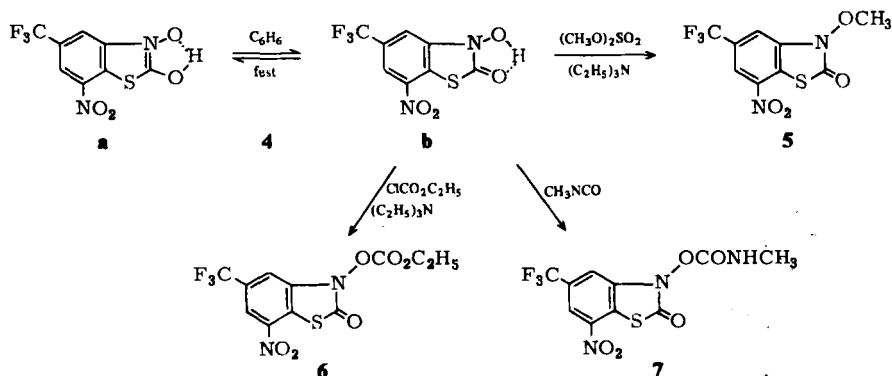
<sup>2)</sup> K. Wagner, H. Heitzer und L. Oehlmann, Chem. Ber. 106, 640 (1973).

<sup>3)</sup> K. Wagner und L. Oehlmann, Chem. Ber. 107, 305 (1974).

Erwartungsgemäß reagieren 2-Cyanbenzothiazol-*N*-oxide leicht und unter milden Bedingungen mit nucleophilen Partnern in der durch erhöhte Elektrophilie ausgezeichneten C-2-Position.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Schmp. (°C)	% Ausb.
<b>1a</b>	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	190-191	69
<b>b</b>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	132-133	80
<b>c</b>	NO <sub>2</sub>	CN	222-224 (Zers.)	67
<b>d</b>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	201 (Zers.)	70
<b>e</b>	NO <sub>2</sub>	Cl	180-182	49
<b>f</b>	CF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	128	61



So läßt sich beispielsweise die Cyangruppe in **1a** mit 2 N NaOH bereits bei Raumtemperatur glatt unter Bildung des prototropen 2-Hydroxy-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxids (**4**) nucleophil substituieren.

Am Beispiel von **4** seien einige charakteristische Reaktionen der neuen 2-Hydroxybenzothiazol-*N*-oxide angeführt. Die bisher durchgeführten Untersuchungen zeigen die bevorzugte Substitution der tautomeren *N*-Hydroxyform.

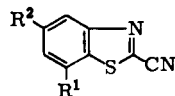
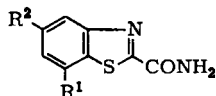
## B. Synthese und Reaktivität von 2-Benzothiazolcarbonitrilen

2-Benzothiazolcarbonitrile sind aufgrund ihrer schweren Zugänglichkeit bislang nur an wenigen Beispielen beschrieben worden. Die durch Desoxygenierung der 2-Alkoxy-carbonylbenzothiazol-*N*-oxide mit Trialkylphosphiten nun leicht zugänglichen 2-Benzothiazolcarbonsäure-alkylester<sup>2)</sup> setzen sich mit Ammoniak glatt zu den schwerlöslichen 2-Benzothiazolcarboxamiden **8** um.

Die Dehydratisierung der Säureamide gelingt leicht durch Kochen in überschüssigem Phosphoroxychlorid. Die sehr gut kristallisierenden Nitrile **9**<sup>4)</sup> fallen beim Erkalten des

<sup>4)</sup> Bayer AG (Erf.: K. Wagner, H. Scheinpflug, P.-E. Frohberger), DOS 2136923 (23. 7. 1971) [C. A. **78**, 97633e (1973)].

Reaktionsansatzes teilweise aus oder werden durch Zusatz von Petroläther (100–140°C) ausgefällt.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Schmp. (°C)	% Ausb.		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Schmp. (°C)	% Ausb.
<b>8a</b>	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	225-226	87	<b>9a</b>	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	93-94	60
<b>b</b>	CF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	197-199	88	<b>b</b>	CF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	86-88	85
<b>c</b>	NO <sub>2</sub>	CN	272-273	90	<b>c</b>	NO <sub>2</sub>	CN	178-180	85
<b>d</b>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	227-230	87	<b>d</b>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	142-144	63
<b>e</b>	NO <sub>2</sub>	Cl	233-234	85	<b>e</b>	NO <sub>2</sub>	Cl	150-151	62
<b>f</b>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	131-132	92	<b>f</b>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	45	71
<b>g</b>	NO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	248-250	78	<b>g</b>	NO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	136-138	68
<b>h</b>	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	268-270	94	<b>h</b>	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	183-185	70

### Diskussion der Spektren

Die 2-Benzothiazolcarbonitrile **9a–h** zeigen im IR-Spektrum sehr schwache bis schwache CN-Absorptionsbanden in einem engen Bereich von 2235–2240 cm<sup>-1</sup>. Lediglich bei der Verbindung **9c** wird eine mittelstarke CN-Absorptionsbande beobachtet. Dies kann mit einer Überlagerung der Banden beider Cyangruppen in 2- und 5-Stellung erklärt werden.

Die CN-Banden der 2-Cyanbenzothiazol-*N*-oxide **1a–f** werden mittelstark im Bereich von 2225–2230 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Eine weitere CN-Bande von **1c** bei 2242 cm<sup>-1</sup> muß der Cyangruppe in 5-Stellung zugeordnet werden.

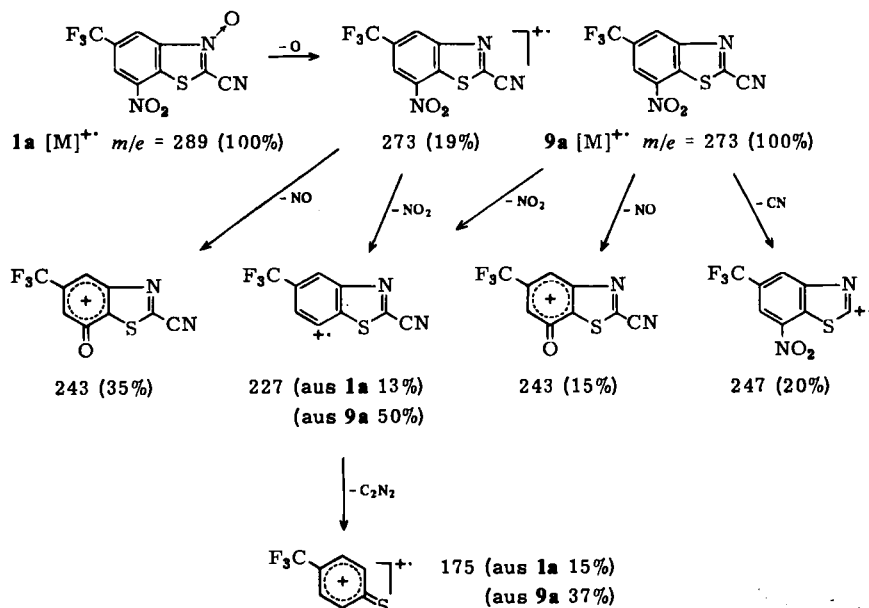
Eine weitergehende IR-spektroskopische Untersuchung der Benzothiazole **9a–h** und der Benzothiazol-*N*-oxide **1a–f** ist nicht möglich, da die charakteristischen *N*-Oxidschwingungen (1300–1350 cm<sup>-1</sup>) durch die Nitroschwingungen (1300–1350 und 1500–1550 cm<sup>-1</sup>) überlagert werden<sup>3)</sup>.

Im <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektrum werden die aromatischen Protonen 4- und 6-H je nach Verschiebungsdifferenz als AB-Systeme oder als Dubletts mit der charakteristischen Kopplung  $J_{HH\ meta} = 2$  Hz beobachtet. Ist einer der Substituenten in 5- oder 7-Stellung eine Trifluormethylgruppe, so werden die Protonenresonanzsignale der zur Trifluormethylgruppe *ortho*-ständigen Protonen durch die Kopplung  $J_{HF} \leq 1$  Hz in Multipletts aufgespalten. Eine Unterscheidung der beiden Verbindungsklassen **1** und **9** mittels Protonenresonanz ist nicht möglich.

Die sicherste spektroskopische Unterscheidungsmöglichkeit bietet die Massenspektrometrie durch den um 16 Masseneinheiten höheren Molekülpeak der Benzothiazol-*N*-oxide, zumal für alle 2-Cyanverbindungen **1c–f** und **9a–e, g, h** der Molekülpeak auch Basispeak ist. Ferner zeigen die beiden Verbindungsklassen im oberen Spektrenbereich ein unterschiedliches Fragmentierungsverhalten.

Bei den Verbindungen **1a–f** wird in allen Fällen eine Abspaltung M<sup>+</sup> – O beobachtet, die der Abspaltung des *N*-Oxidsauerstoffs entspricht (s. Fragmentierungsschema<sup>3)</sup>).

Die Verbindungen, welche eine oder zwei Nitrogruppen enthalten, lassen auch die Abspaltungen  $M^+ - NO$  und  $M^+ - NO_2$  erkennen. Nach Abspaltung der Nitrogruppe fragmentiert das Molekül weiter unter Abspaltung von  $C_2N_2$ . Diese Fragmentierung wird auch bei den Benzothiazolen **9a–h** beobachtet. Darüber hinaus finden wir bei diesen Verbindungen immer eine Abspaltung  $M^+ - CN$ , die bei den entsprechenden *N*-Oxiden nicht beobachtet wird.



Die IR-Spektren der 2-Benzothiazolcarboxamide **8a–h** weisen im IR-Spektrum jeweils zwei starke Absorptionsbanden im Bereich von  $1655 - 1710 \text{ cm}^{-1}$  auf. Im  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum werden für die  $\text{NH}_2$ -Gruppe in  $[\text{D}_6]$ DMSO als Lösungsmittel immer zwei Resonanzlinien beobachtet.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: KBr-Preßlinge, Perkin-Elmer Gitterspektrometer (Modell 521). —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: ca. 10proz. Lösungen mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard bei ca.  $40^\circ\text{C}$ , Varian-60-A-Kernresonanzspektrometer. — Massenspektren: Varian MAT CH 5 bzw. CH 5 D Massenspektrometer. — Schmelzpunkte: unkorrigiert.

### A. Darstellung der 2-Cyanbenzothiazol-*N*-oxide **1**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Suspension von **2** in wasserfreiem Pyridin tropft man bei Raumtemp. langsam unter Rühren Phosphoroxchlorid, rührt mehrere Stunden bei  $20 - 30^\circ\text{C}$  nach, gießt in Eiswasser und saugt das gebildete *N*-Oxid **1** ab. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser wird das Produkt gegebenenfalls aus organischen Lösungsmitteln umkristallisiert.

2-Cyan-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid (**1a**): 153,5 g 2-Carbamoyl-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-*N*-oxid werden in 600 ml Pyridin mit 75 ml Phosphoroxchlorid bei

maximal 35–40°C umgesetzt und 12 h bei Raumtemp. nachgerührt. Ausb. 100 g (69%), aus Eisessig grünelbe Blättchen vom Schmp. 190–191°C.

$C_9H_2F_3N_3O_3S$  (289.2) Ber. C 37.38 H 0.69 F 19.71 N 14.52 O 16.60 S 11.10  
Gef. C 37.4 H 0.7 F 20.1 N 14.6 O 16.5 S 11.1

*2-Cyan-5,7-bis(trifluormethyl)benzothiazol-N-oxid* (1b): 99 g *2-Carbamoyl-5,7-bis(trifluormethyl)benzothiazol-N-oxid* werden in 200 ml Pyridin mit 40 ml Phosphoroxychlorid bei 20–30°C umgesetzt. Ausb. 75 g (80%), aus Petroläther (100–140°C) und wenig Toluol bläulich schimmernde Kristalle vom Schmp. 132–133°C.

$C_{10}H_2F_6N_2OS$  (312.2) Ber. C 38.47 H 0.64 F 36.52 N 8.97 O 5.12 S 10.28  
Gef. C 38.8 H 0.8 F 36.7 N 9.4 O 5.1 S 9.8

*2,5-Dicyan-7-nitrobenzothiazol-N-oxid* (1c): 132 g *2-Carbamoyl-5-cyan-7-nitrobenzothiazol-N-oxid* werden in 500 ml Pyridin mit 70 ml Phosphoroxychlorid analog **1a** umgesetzt. Ausb. 80 g (67%), Schmp. 222–224°C (Zers.). Das Produkt kann – falls erforderlich – aus Acetonitril/Dimethylformamid umkristallisiert werden.

$C_9H_2N_4O_3S$  (246.2) Ber. C 43.91 H 0.81 N 22.75 O 19.50 S 13.04  
Gef. C 44.2 H 1.1 N 22.6 O 19.0 S 12.8

*2-Cyan-5,7-dinitrobenzothiazol-N-oxid* (1d): Aus 136 g *2-Carbamoyl-5,7-dinitrobenzothiazol-N-oxid* und 70 ml Phosphoroxychlorid in 500 ml Pyridin; 94.2 g (70%), Schmp. 201°C (Zers.).

$C_8H_2N_4O_3S$  (266.2) Ber. C 36.10 H 0.75 N 21.04 O 30.05 S 12.06  
Gef. C 36.3 H 0.9 N 21.0 O 30.7 S 11.9

*5-Chlor-2-cyan-7-nitrobenzothiazol-N-oxid* (1e): 82 g *2-Carbamoyl-5-chlor-7-nitrobenzothiazol-N-oxid* werden mit 45 ml Phosphoroxychlorid in 350 ml Pyridin analog **1a** umgesetzt. Aus Benzol 37.8 g (49%) gelbe Kristalle vom Schmp. 180–182°C.

$C_8H_2ClN_3O_3S$  (255.7) Ber. C 38.58 H 0.78 Cl 13.88 N 16.43 O 18.77 S 12.55  
Gef. C 38.3 H 1.1 Cl 13.7 N 16.5 O 18.8 S 12.6

*2-Cyan-5-nitro-7-(trifluormethyl)benzothiazol-N-oxid* (1f): 92.1 g *2-Carbamoyl-5-nitro-7-(trifluormethyl)benzothiazol-N-oxid* werden mit 40 ml Phosphoroxychlorid in 250 ml Pyridin analog **1a** umgesetzt. Aus Cyclohexan und wenig Toluol 53 g (61%) fast farblose Nadeln vom Schmp. 128°C.

$C_9H_2F_3N_3O_3S$  (289.2) Ber. C 37.38 H 0.69 F 19.71 N 14.52 O 16.60 S 11.10  
Gef. C 37.8 H 0.6 F 19.5 N 14.5 O 16.5 S 10.6

#### B. *2-Hydroxy-7-nitro-5-(trifluormethyl)benzothiazol-N-oxid* (4) und seine Umsetzungen

Darstellung: 57.8 g **1a** werden in einem Gemisch aus 200 ml Wasser und 25 ml Methanol suspendiert. Unter Eiskühlung läßt man nun eine Lösung von 9.0 g Natriumhydroxid in 80 ml Wasser eintropfen und rührt 3 h bei 20–25°C nach. Die klare Lösung wird unter Eiskühlung mit 20proz. Schwefelsäure angesäuert, der gelbe Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus Wasser/Eisessig gewinnt man 38 g **4** (66%) in hellgelben verfilzten Nadeln von Schmp. 188 bis 190°C.

$C_8H_4F_3N_2O_4S$  (281.2) Ber. C 34.17 H 1.42 F 20.27 N 9.95 O 22.76 S 11.42  
Gef. C 34.4 H 1.4 F 20.0 N 10.1 O 22.7 S 11.6

*3-Methoxy-7-nitro-5-(trifluormethyl)-2-benzothiazolon* (5): 28.1 g **4** und 11 g Triäthylamin werden in 150 ml Aceton gelöst. Unter Rühren läßt man bei Raumtemp. langsam 14 g Dimethylsulfat eintropfen. Die Temp. steigt dabei auf 35°C. Man rührt 2 h bei Raumtemp. nach und gießt

in Eiswasser. Das ausgeschiedene Öl verfestigt sich nach kurzer Zeit. Aus wenig Äthanol/Petroläther 12 g (41%) gelbe Kristallbüschel vom Schmp. 100–101°C.

$C_9H_5F_3N_2O_4S$  (294.2) Ber. C 36.74 H 1.70 F 19.37 N 9.52 O 21.75 S 10.91  
Gef. C 36.7 H 1.4 F 19.5 N 9.5 O 21.6 S 10.9

*Kohlensäure-äthylester-[7-nitro-2-oxo-5-(trifluormethyl)-3-benzothiazolinyloxyester]* (6): 28.1 g 4 und 10.6 ml Chlorameisensäure-äthylester werden in 80 ml Aceton gelöst. Bei 10–20°C läßt man unter Rühren 11 g Triäthylamin eintropfen und rührt noch 2 h bei Raumtemp. nach. Nach Eingießen in Eiswasser Ausb. 23.4 g (66%), aus wenig Äthanol umgelöst beigefarbene Nadeln vom Schmp. 87–88°C.

$C_{11}H_7F_3N_2O_6S$  (352.3) Ber. C 37.50 H 2.02 F 16.18 N 7.95 O 27.25 S 9.11  
Gef. C 37.3 H 2.1 F 16.4 N 8.1 O 27.2 S 9.0

*Methylcarbaminsäure-[7-nitro-2-oxo-5-(trifluormethyl)-3-benzothiazolinyloxyester]* (7): 28.1 g 4 werden in 250 ml wasserfreiem Benzol mit 7 g Methylisocyanat und 3 Tropfen Triäthylamin 4 h auf 40–50°C erwärmt. Das ausgeschiedene farblose Kristallpulver wird gründlich mit Petroläther ausgewaschen. Ausb. 30.1 g (90%), Schmp. 182–184°C (Zers.).

$C_{10}H_6F_3N_3O_5S$  (337.2) Ber. C 35.62 H 1.78 F 16.90 N 12.46 O 23.72 S 9.52  
Gef. C 35.7 H 1.7 F 16.5 N 12.3 O 23.5 S 9.6

#### C. Synthese der 2-Benzothiazolcarboxamide 8

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* In eine Suspension der 2-Benzothiazolcarbonsäure-äthylester<sup>21</sup> in Methanol leitet man einen großen Überschuß an gasförmigem Ammoniak ein, rührt mehrere Stunden bei 30–50°C nach, saugt die gebildeten schwerlöslichen Säureamide ab und wäscht sie mit Wasser neutral. Nach Waschen mit wenig Methanol sind die Verbindungen für weitere Umsetzungen genügend rein. Das Fortschreiten der Ammonolyse wird vorteilhaft IR-spektroskopisch verfolgt.

*7-Nitro-5-(trifluormethyl)-2-benzothiazolcarboxamid (8a):* Aus 320 g 7-Nitro-5-(trifluormethyl)-2-benzothiazolcarbonsäure-äthylester in 1000 ml Methanol. Ausb. 246 g (87%), aus Äthanol/Acetonitril fast farblose Nadeln vom Schmp. 225–226°C.

$C_9H_4F_3N_3O_3S$  (291.2) Ber. C 37.12 H 1.37 F 19.57 N 14.42 S 11.0  
Gef. C 37.0 H 1.7 F 19.8 N 14.6 S 10.6

*5-Nitro-7-(trifluormethyl)-2-benzothiazolcarboxamid (8b):* 95 g 5-Nitro-7-(trifluormethyl)-2-benzothiazolcarbonsäure-äthylester liefern in 300 ml Methanol 73 g (88%) Produkt. Aus Äthanol/Acetonitril gelbe Kristalle vom Schmp. 197–199°C.

$C_9H_4F_3N_3O_3S$  (291.2) Ber. C 37.12 H 1.37 F 19.57 N 14.42 S 11.0  
Gef. C 37.4 H 1.7 F 19.9 N 14.3 S 11.1

*5-Cyan-7-nitro-2-benzothiazolcarboxamid (8c):* 166 g 5-Cyan-7-nitro-2-benzothiazolcarbonsäure-äthylester liefern, in 800 ml Methanol ammonolysiert, 135 g (90%) eines gelblichen Kristallpulvers vom Schmp. 272–273°C.

$C_9H_4N_4O_3S$  (248.2) Ber. C 43.55 H 1.61 N 22.56 O 19.34 S 12.93  
Gef. C 43.8 H 2.0 N 22.7 O 19.5 S 12.9

*5,7-Dinitro-2-benzothiazolcarboxamid (8d):* Aus 94 g 5,7-Dinitro-2-benzothiazolcarbonsäure-äthylester in 500 ml Methanol Ausb. 74 g (87%), Schmp. 227–230°C.

$C_8H_4N_4O_5S$  (268.2) Ber. C 35.83 H 1.49 N 20.88 O 29.83 S 11.97  
Gef. C 35.9 H 1.7 N 20.6 O 30.1 S 11.6

*5-Chlor-7-nitro-2-benzothiazolcarboxamid* (**8e**): 335 g *5-Chlor-7-nitro-2-benzothiazolcarbonsäure-äthylester* werden in 1800 ml Methanol ammonolysiert. Ausb. 264 g (85%), Schmp. 229 bis 230°C. Aus Acetonitril/Dimethylformamid fast farblose Nadeln vom Schmp. 233–234°C.

$C_8H_4ClN_3O_3S$  (257.7) Ber. C 37.29 H 1.55 Cl 13.78 N 16.30 O 18.63 S 12.46  
Gef. C 37.3 H 1.6 Cl 13.8 N 16.3 O 18.6 S 12.4

*5,7-Bis(trifluormethyl)-2-benzothiazolcarboxamid* (**8f**): In die Lösung von 144 g *5,7-Bis(trifluormethyl)-2-benzothiazolcarbonsäure-äthylester* in 300 ml Methanol wird während 2 h ein zügiger Ammoniakstrom eingeleitet. Die Temp. steigt dabei auf ca. 50°C. Der Ansatz wird 2 h bei 60°C nachgerührt und heiß mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten erstarrt der Ansatz zu einem farblosen Kristallbrei, den man absaugt und mit Wasser neutral wäscht. 121 g (92%) vom Schmp. 131–132°C.

$C_{10}H_4F_6N_2OS$  (314.2) Ber. C 38.22 H 1.27 F 36.28 N 8.91 O 5.09 S 10.21  
Gef. C 38.5 H 1.0 F 36.8 N 9.1 O 5.0 S 10.4

*2-Carbamoyl-7-nitro-5-benzothiazolcarbonsäure-methylester* (**8g**): Aus 310 g *7-Nitro-2,5-benzothiazoldicarbonsäure-2-äthylester-5-methylester* in 2000 ml Methanol. Ausb. 218 g (78%) gelbe Kristalle vom Schmp. 248–250°C.

$C_{10}H_7N_3O_5S$  (281.3) Ber. C 42.69 H 2.52 N 14.93 O 28.44 S 11.41  
Gef. C 42.5 H 2.8 N 15.1 O 28.4 S 10.9

*7-Methyl-5-nitro-2-benzothiazolcarboxamid* (**8h**): Aus 100 g *7-Methyl-5-nitro-2-benzothiazolcarbonsäure-äthylester* in 1500 ml Methanol. Ausb. 84 g (94%), Schmp. 268–270°C.

$C_9H_7N_3O_3S$  (237.2) Ber. C 45.55 H 2.99 N 17.70 O 20.23 S 13.53  
Gef. C 45.6 H 3.0 N 17.6 O 20.5 S 13.2

#### D. Synthese der 2-Benzothiazolcarbonitrile **9**

*Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Man mischt die entsprechenden 2-Benzothiazolcarboxamide **8** mit einem großen Überschuß an Phosphoroxchlorid bei Raumtemp. und erhitzt bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung auf 110°C. Die gebildeten Nitrile fallen zum Teil beim Erkalten des Reaktionsansatzes in kristalliner Form aus, zum Teil wird das Dehydratisierungsgemisch heiß mit Petroläther (100–140°C) versetzt oder das überschüssige Phosphoroxchlorid i. Vak. entfernt. Die kristallinen Nitrile werden zunächst mit Petroläther, dann mit Wasser neutral gewaschen und sind für weitere Umsetzungen genügend rein.

*7-Nitro-5-(trifluormethyl)-2-benzothiazolcarbonitril* (**9a**): 25.9 g **8a** und 150 ml Phosphoroxchlorid werden 1 h auf 110°C erhitzt, das Phosphoroxchlorid i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Methanol umgelöst. Ausb. 16.4 g (60%) bräunliche Kristalle vom Schmp. 93–94°C.

$C_9H_2F_3N_3O_2S$  (273.2) Ber. C 39.57 H 0.73 F 20.86 N 15.37 O 11.71 S 11.75  
Gef. C 39.8 H 0.7 F 20.2 N 15.5 O 11.5 S 11.7

*5-Nitro-7-(trifluormethyl)-2-benzothiazolcarbonitril* (**9b**): 51.8 g **8b** und 250 ml Phosphoroxchlorid werden wie vorstehend umgesetzt. Ausb. 46.4 g (85%) gelbe Kristalle vom Schmp. 86–88°C.

$C_9H_2F_3N_3O_2S$  (273.2) Ber. C 39.57 H 0.73 N 15.37 S 11.75  
Gef. C 39.6 H 1.0 N 15.4 S 11.9

*7-Nitro-2,5-benzothiazoldicarbonitril* (**9c**): 248 g **8c** und 700 ml Phosphorchlorid werden ca. 5 h auf 110°C erhitzt und der Ansatz heiß filtriert. **9c** kristallisiert sofort aus. Ausb. 195 g (85%). Aus Äthanol/Acetonitril fast farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 178–180°C.

$C_9H_2N_4O_2S$  (230.2) Ber. C 46.96 H 0.87 N 24.33 O 13.90 S 13.94  
Gef. C 47.0 H 1.0 N 24.5 O 14.2 S 13.8

5,7-Dinitro-2-benzothiazolcarbonitril (**9d**): 51 g **8d** werden mit 150 ml Phosphoroxychlorid umgesetzt und der Reaktionsansatz nach beendeter Reaktion noch heiß mit Petroläther (100 bis 140°C) bis zur Trübung versetzt. Aus Acetonitril 30.2 g (63%) gelbe Kristalle vom Schmp. 142 bis 144°C.

$C_8H_2N_4O_4S$  (250.2) Ber. C 38.41 H 0.80 N 22.38 S 12.83  
Gef. C 38.6 H 0.8 N 22.5 S 12.5

5-Chlor-7-nitro-2-benzothiazolcarbonitril (**9e**): 697 g **8e** werden in 1700 ml Phosphoroxychlorid ca. 6 h auf 110°C erwärmt und heiß mit 2000 ml Petroläther (100–140°C) versetzt. Nach Aufarbeitung der Mutterlauge gewinnt man insgesamt 405 g (62%) fahlbraune Nadeln vom Schmp. 150–151°C (Acetonitril).

$C_8H_2ClN_3O_2S$  (239.7) Ber. C 40.09 H 0.83 Cl 14.81 N 17.52 S 13.39  
Gef. C 40.3 H 1.0 Cl 14.5 N 17.7 S 13.3

5,7-Bis(trifluormethyl)-2-benzothiazolcarbonitril (**9f**): 102 g **8f** werden mit 300 ml Phosphoroxychlorid bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf 110°C erwärmt. Das überschüss. Phosphoroxychlorid wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand i. Hochvak. fraktioniert. Ausb. 68 g (71%), Sdp. 71°C/0.08 Torr, Schmp. 45°C.

$C_{10}H_2F_6N_2S$  (296.2) Ber. C 40.55 H 0.68 F 38.49 N 9.45 S 10.84  
Gef. C 40.4 H 0.8 F 38.9 N 9.3 S 11.1

2-Cyan-7-nitro-5-benzothiazolcarbonsäure-methylester (**9g**): 579 g **8g** werden mit 1600 ml Phosphoroxychlorid umgesetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die klare hellrote Lösung mit Petroläther (100–140°C) bis zur Trübung versetzt. Ausb. 370 g (68%), Schmp. 123 bis 124°C. Aus Eisessig/Acetonitril braungelbe Kristalle vom Schmp. 136–138°C.

$C_{10}H_5N_3O_4S$  (263.2) Ber. C 45.63 H 1.90 N 15.96 O 24.32 S 12.20  
Gef. C 45.5 H 1.9 N 16.2 O 24.2 S 12.3

7-Methyl-5-nitro-2-benzothiazolcarbonitril (**9h**): 84 g **8h** werden mit 300 ml Phosphoroxychlorid wie vorstehend umgesetzt. Ausb. 54 g (70%), Schmp. 183–185°C.

$C_9H_5N_3O_2S$  (219.2) Ber. C 49.32 H 2.28 N 19.16 O 14.60 S 14.64  
Gef. C 49.1 H 2.4 N 19.2 O 15.1 S 14.4

[276/75]