

Darstellung und Eigenschaften von 2-Benzothiazolylsilanen

Peter Jutzi* und Hans-Joachim Hoffmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr
Eingegangen am 13. Oktober 1972

2-Benzothiazolylsilane (**2–6**) werden durch Umsetzung von Chlorsilanen mit 2-Benzothiazolyl-lithium und durch neuartige Umsilylierungsreaktionen hergestellt. Die Silicium-Kohlenstoffbindung am Heterocyclus ist sehr reaktiv. Sie wird schon bei Raumtemperatur sehr leicht hydrolysiert, die entsprechenden Imoniumsalze sind instabil, und elektrophile Substitutionsreaktionen in 2-Stellung laufen schon unter sehr milden Bedingungen ab. Die Möglichkeit zur Ausbildung resonanzstabilisierter π -Systeme wird geprüft.

Preparation and Properties of 2-Benzothiazolylsilanes

2-Benzothiazolylsilanes (**2–6**) are synthesized by the reaction of chlorosilanes with 2-benzothiazolyl-lithium and by new trans-silylation reactions. The silicon-carbon bond at the heterocycle is shown to be very reactive. This is demonstrated by the easy hydrolysis even at room temperature, by the instability of the corresponding imonium salts and by electrophilic substitution in 2-position under mild conditions. The possibility for the formation of resonance stabilized π -systems is investigated.

Siliciumverbindungen mit Benzothiazolyl-Liganden sind bis heute nahezu unbekannt. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Frage der Existenz von unter Normalbedingungen stabilen Silicium-Kohlenstoff-(p-p) π -Bindungen waren wir an Vertretern dieser Verbindungsklasse insofern besonders interessiert, als sich hier eine mechanistisch neue Variante für Versuche zur Stabilisierung einer π -Bindung zum Silicium anbietet: So ist einmal bei Di(2-benzothiazolyl)silanen die Ausbildung einer tautomeren Form mit resonanzstabilisierter Si=C-Doppelbindung denkbar, zum anderen können quartärisierte Di(2-benzothiazolyl)silane als Vorstufen für Silamethincyaninfarbstoffe angesehen werden.

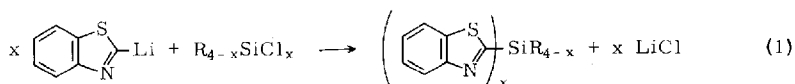
Die Darstellung von Mono- und Di(2-benzothiazolyl)silanen sowie einige Eigenschaften dieser Verbindungen werden im folgenden beschrieben.

Darstellung

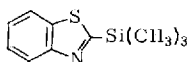
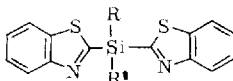
Die Synthese von mono- und di(2-benzothiazolyl)-substituierten Silanen gelingt nach einem bereits von Gilman¹⁾ zur Darstellung von 2-Benzothiazolyl(triphenyl)silan angewandten und von uns modifizierten Verfahren²⁾: Bei der Umsetzung von 2-Benzothiazolyl-lithium (**1**) mit Organochlorsilanen bzw. SiCl_4 entstehen nach Gl. (1) unter LiCl-Abspaltung die Verbindungen **2–6** in Ausbeuten bis zu 72%.

1) 1a) H. Gilman und R. H. Meen, J. org. Chemistry **20**, 73 (1955). -- 1b) H. Gilman und J. A. Beel, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2328 (1949).

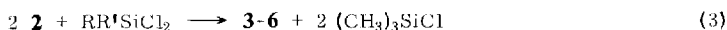
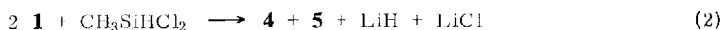
2) Verb. **2** wurde mittlerweile auch von S. F. Thames und F. H. Pinkerton dargestellt: J. heterocycl. Chem. **8**, 257 (1971).



$x = 1, 2$ **1**

**2****3-6**

	R	R'
3	CH ₃	CH ₃
4	CH ₃	Cl
5	CH ₃	H
6	Cl	Cl



Bedingt durch die bei etwa -30° beginnende Zersetzung von **1** wurden alle Synthesen bei -78° durchgeführt. **1** läßt sich durch Metallierung von Benzothiazol mit *n*-Butyllithium darstellen, wobei erst nach 4–5 h in THF maximale Ausbeuten erzielt werden konnten. Umsetzungen in Äther oder Pentan brachten bei gleicher Metallierungszeit unbefriedigende Ergebnisse (40- bzw. 20proz. Metallierung).

Uneinheitlich verläuft die Reaktion von **1** mit Chlorsilanen, die eine Si–H-Bindung enthalten. Während die Umsetzung mit Phenyldichlorsilan bzw. Trichlorsilan nur zu polymeren Produkten führt, entstehen bei der Reaktion mit Methylchlorosilan nebeneinander **4** und **5** (Gleichung 2); hier konkurriert bereits die LiH- mit der LiCl-Abspaltung, d.h. der bei der nucleophilen Substitution von Chlorid- und Hydridliganden am Siliciumatom im allgemeinen zu beobachtende Reaktivitätsunterschied ist in diesem Fall nahezu aufgehoben.

Durch neuartige Umsilylierungsreaktionen³⁾ ist es uns gelungen, die Di(2-benzothiazolyl)silane **3–6** in wesentlich höheren Ausbeuten darzustellen. Setzt man **2** mit entsprechenden Chlorsilanen bei Raumtemperatur in der geforderten Stöchiometrie um (Gleichung 3), so kristallisieren die gewünschten Verbindungen aus dem Reaktionsgemisch innerhalb weniger Tage in nahezu analysenreiner Form. Überraschenderweise entstehen auch nach diesem Syntheseverfahren bei Einsatz von Phenyldichlorsilan bzw. Silocochloroform nur polymere Produkte.

Bei den erstmals²⁾ dargestellten Verbindungen **2–6** handelt es sich um farblose, thermisch stabile, destillierbare Flüssigkeiten bzw. kristalline Substanzen, die nach Umkristallisation aus CCl₄ bzw. nach Sublimation in reiner Form erhalten wurden; sie sind in polaren aprotischen Solventien gut löslich.

Die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1) bestätigen die Konstitution der Verbindungen **2–6**.

Im unsubstituierten Benzothiazol erscheint das Resonanzsignal für 2-H bei relativ niedriger Feldstärke [δ 2-H = -523 Hz; δ arom. H = $-(492-420)$ Hz]. Das Fehlen dieses Signals in **2–6** beweist, daß der Silylsubstituent in 2-Stellung eingetreten ist, und ist des weiteren ein Kriterium für die Reinheit der Substanzen.

³⁾ P. Jutzi und H.-J. Hoffmann, J. organomet. Chem. **40**, C 61 (1972).

Tab. 1. ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **2**–**6** (TMS ext., negatives Vorzeichen bei Verschiebung zu niedrigeren Feldstärken, in CCl_4 , D = Dublett, Q = Quartett, M = Multiplett)

Verbindung	δ Aromat. H (M) (Hz)	δ SiR (Hz)	
2	–(468–400)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	–20
3	–(480–420)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	–53
4	–(500–440)	$\text{Si}(\text{CH}_3)$	–80
5	–(482–412)	{ $\text{Si}(\text{CH}_3)$ SiH	–56 D ^{a)}
6 (in CH_2Cl_2)	–(510–430)		–316 Q ^{a)}

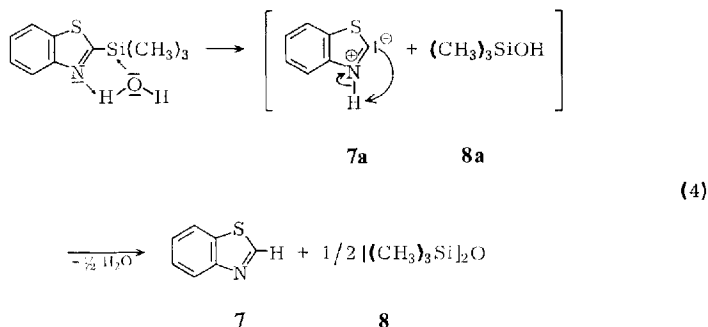
a) $J(^1\text{HSiC}^1\text{H}) = 4 \text{ Hz}$.

Zur Reaktivität der Silicium-(Benzothiazolyl)Kohlenstoff-Bindung

a) Hydrolyse

Bindungen zwischen einem Silicium- und einem Kohlenstoffatom in Arylliganden sind im allgemeinen recht stabil und erst unter drastischen Bedingungen nucleophil oder elektrophil zu spalten⁴⁾. Eine Ausnahme macht das von *Anderson* und Mitarbeitern⁵⁾ näher untersuchte Trimethyl(2-pyridyl)silan, welches bereits unter milden Bedingungen einer Hydrolyse unterliegt.

Auch in 2-Benzothiazolylsilanen kann die entsprechende Silicium-Kohlenstoff-Bindung sehr leicht gespalten werden. Beim Zusammengeben von **2** und Wasser setzt ohne Säure- oder Basenkatalyse schon bei Raumtemperatur Hydrolyse ein, was sehr schön ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt werden kann. Als Reaktionsprodukte entstehen quantitativ Benzothiazol (**7**) und Hexamethyldisiloxan (**8**).



Die primäre koordinative Bindung des Wassermoleküls an das Stickstoffatom in **2** führt zu einer induktiven Schwächung der benachbarten Si–C-Bindung, welche nach einem nucleophilen Angriff des Sauerstoffatoms aus dem Wasser somit sehr leicht gespalten wird. Ein cyclischer Übergangszustand mit fünfbindigem Silicium ist denkbar⁶⁾. Das zunächst entstehende Zwitterion **7a** stabilisiert sich durch Prototropie zu **7**, das Trimethylsilanol **8a** kondensiert zu Hexamethyldisiloxan (**8**).

⁴⁾ C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London 1960.

⁵⁾ D. G. Anderson, M. A. M. Bradney und D. E. Webster, *J. chem. Soc. [London]* **B 1968**, 450.

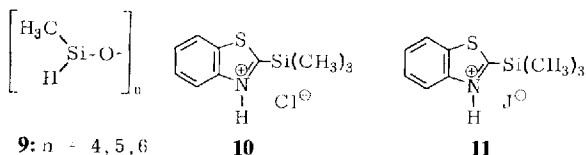
⁶⁾ Ein cyclischer Übergangszustand wurde von D. G. Anderson⁵⁾ bei der Solvolyse von Trimethyl(2-pyridyl)silan nachgewiesen.

Noch leichter werden die Si—C-Bindungen in Di(2-benzothiazolyl)silanen hydrolytisch gespalten. So reagiert beispielsweise **5** mit Wasser in einer äußerst heftigen Reaktion sehr schnell zu Benzothiazol (**7**) und cyclischen Siloxanen **9**. Der Elektronenzug von zwei Benzothiazolyliganden erhöht demnach die Lewis-Acidität des zentralen Siliciumatoms in **5** und erleichtert damit nucleophile Substitutionsreaktionen.

b) Quartärisierungsversuche

Obwohl durch den +J-Effekt der Silylgruppen die Basizität des Stickstoffatoms in 2-Benzothiazolylsilanen im Vergleich zum unsubstituierten Benzothiazol erhöht ist, sollte die Darstellung quartärisierter 2-Benzothiazolylsilane nach bisherigen Erfahrungen insofern dennoch Schwierigkeiten bereiten, als durch die Imoniumsalzbildung die benachbarte Si—C(benzothiazolyl)-Bindung noch stärker polarisiert wird und damit durch nucleophilen Angriff am Silicium auch leichter zu spalten ist.

Protonierungsversuche von **2** mit wasserfreiem Chlorwasserstoff brachten lösungsmittelabhängige Ergebnisse. So entstehen in Benzol mit stöchiometrischen Mengen Chlorwasserstoff bei Raumtemp. ohne beobachtbare Salzbildung unter Spaltung der Si—C-Bindung Benzothiazol und Trimethylchlorsilan, wohingegen bei Umsetzung in Äther unter Eiskühlung quantitativ das Imoniumsalz **10** als kristalline, farblose Verbindung isoliert werden kann.

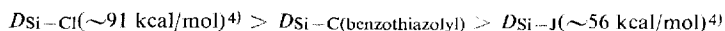


10 ist allerdings thermisch sehr instabil und zersetzt sich bereits bei Raumtemp. innerhalb weniger Stunden quantitativ zu **7** und Trimethylchlorsilan.

Demnach kommt es durch einen nucleophilen Angriff des Chlorid-Anions sehr leicht zur Spaltung der Si—C(benzothiazolyl)Bindung; das dabei zunächst entstehende Zwitterion **7a** stabilisiert sich wie nach Gl. (4) durch Prototropie zu **7**. Bei etwa -70° ist **10** allerdings über Monate nahezu unzersetzt haltbar.

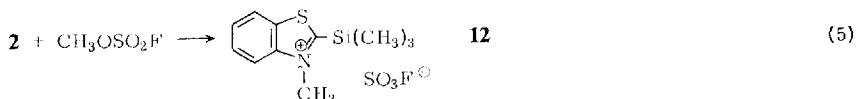
Umsetzung von **2** mit Jodwasserstoff in Acetonitril führt zum Imoniumsalz **11**, welches thermisch wesentlich stabiler (bis $\sim 140^\circ$) und auch unzersetzt haltbar ist.

Die unterschiedliche thermische Stabilität der Verbindungen **10** und **11** läßt qualitative Rückschlüsse auf die Stärke der entsprechenden Si—C(benzothiazolyl)-Bindungen zu. Der Energiegewinn bei der Knüpfung einer Si—Cl-Bindung reicht aus, um die Si—C-Bindung in **10** unter Bildung von **7** und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zu spalten. Da trotz der vergleichsweise ausgeprägteren Nucleophilie des Jodid-Ions die zu **10** analoge Si—C-Bindung in **11** nicht gespalten wird, kann folgende Reihenfolge der Bindungsstärken *D* angenommen werden:

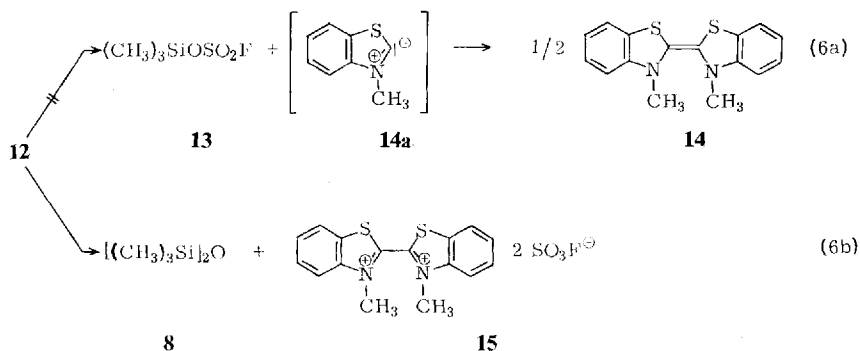


Eine Alkylierung von **2** sowie die Isolierung der dabei entstehenden Imoniumsalze bereitet präparative Schwierigkeiten. Während Benzothiazol (**7**) mit Methyljodid

innerhalb von 24 h vollständig quartärisiert wird⁷⁾, konnten wir bei Umsetzung von **2** mit Methyljodid auch nach Wochen keine Reaktion beobachten. Der im Vergleich zu **7** erhöhten Basizität des Stickstoffatoms in **2** steht eine sterische Hinderung durch die Trimethylsilylgruppe entgegen, was eine drastische Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat⁸⁾. Eine Alkylierung von **2** ohne gleichzeitige Spaltung der Si—C-Bindung gelang nur mit Fluorsulfonsäure-methylester. Verwendet man Pentan als Lösungsmittel, so fällt das quartärisierte Produkt **12** nahezu quantitativ in kristalliner Form aus.



12 ist im festen Zustand unter Eiskühlung und unter N₂-Atmosphäre über längere Zeit recht stabil, an der Luft tritt allerdings sehr schnell Zersetzung ein, ebenso bei Versuchen, es in polaren aprotischen Solventien zu lösen. Hierbei wäre eine Reaktion nach Gl. (6a) unter Bildung von Fluorsulfonsäure-trimethylsilylester (**13**)⁹⁾ und 3,3'-Dimethyl-2,2'-bibenzothiazolinylen (**14**)¹⁰⁾ denkbar, es laufen jedoch kompliziertere, nicht restlos aufgeklärte Redox-Reaktionen ab. Nach Auflösen von **12** in Acetonitril wurde überraschenderweise Hexamethyldisiloxan (**8**) in etwa 30proz. Ausb. — bezogen auf **12** — isoliert, daneben noch in etwa 60proz. Ausb. 3,3'-Dimethyl-2,2'-bibenzothiazolium-bis(fluorsulfonat) (**15**).



Vermutlich entstehen bei dieser Zersetzung zunächst **13** und über ein intermediäres Carben **14a** dessen Dimeres **14**, welches dann mit **13** Redoxreaktionen eingeht, die zu **8**, **15** und nicht aufgeklärten Produkten führen. Das Redoxverhalten von Verbindungen des Typs **14** und **15** ist von Hünig und Mitarbb.¹⁰⁾ bereits ausführlich untersucht worden. Unsere Versuche zeigen, daß in den gesuchten quartärisierten

⁷⁾ P. Jutzi und H.-J. Hoffmann, unveröffentlicht.

⁸⁾ Analoge Beobachtungen wurden bei substituierten Pyridinderivaten gemacht: H. C. Brown, D. Gintis und H. Podall, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5376 (1956).

⁹⁾ M. Schmidt und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **71**, 384 (1959).

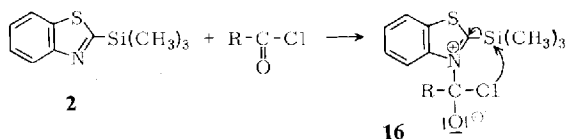
¹⁰⁾ ^{10a)} H. Quast und S. Hünig, Chem. Ber. **99**, 2017 (1966); ^{10b)} Dissertation D. Scheutzw, Univ. Würzburg 1966.

Verbindungen des Typs **10**, **11** und **12** die C—Si-Bindung durch die positive Ladung am benachbarten Stickstoffatom im Vergleich zu **2** noch weiter polarisiert und damit aktiviert wird, so daß sehr leicht unerwünschte Folgereaktionen durch nucleophilen Angriff am Silicium und anschließende Spaltung dieser C—Si-Bindung ausgelöst werden.

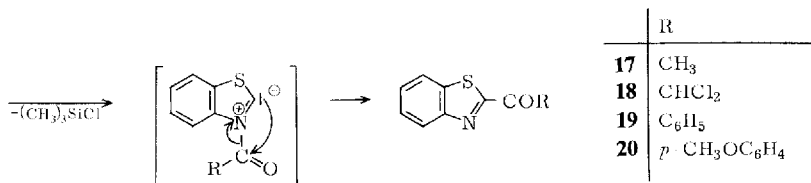
c) Elektrophile Substitutionsreaktionen

Die geringe Stabilität der Bindung zwischen dem Siliciumatom und dem Heterocyclus in Benzothiazolylsilanen kann zu Substitutionsreaktionen am Heteroaromaten ausgenutzt werden. So ermöglicht der leichte Abgang der Trimethylsilylgruppe in **2** elektrophile Substitutionsreaktionen in 2-Stellung des Benzothiazolsystems. Dies zeigten unabhängig von uns schon *Thames* und *Pinkerton*²⁾ durch Umsetzung von **2** mit Benzaldehyd, Phthalsäureanhydrid, Chlorameisensäure-äthylester und Benzoylchlorid, unsere Untersuchungen blieben auf Substitutionsreaktionen mit Säurechloriden unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan beschränkt: Diese Reaktionen können schon unter sehr milden Bedingungen durchgeführt werden und ergeben hohe Ausbeuten (**17**—**20**).

Es wird angenommen, daß die elektrophile Substitution an silylierten Aromaten über einen σ -Komplex oder über einen Vierzentren-Übergangszustand abläuft^{11, 2)}. Unsere Untersuchungen deuten darauf hin, daß bei elektrophilen Substitutionsreaktionen mit Säurechloriden am trimethylsilylsubstituierten Benzothiazol **2** ein anderer Reaktionsweg eingeschlagen wird: Einem primären elektrophilen Angriff am nichtbindenden Elektronenpaar des Stickstoffs folgt ein nucleophiler Angriff am Siliciumatom, der zur Spaltung der Si—C-Bindung und zum Austritt des Silylliganden führt. Das zurückbleibende Zwitterion stabilisiert sich schließlich durch Wanderung des eingetretenen neuen Liganden vom Stickstoff- zum Kohlenstoffatom in 2-Stellung:



(7)



Für diesen Mechanismus sprechen unsere Beobachtungen bei der nach Gl. (3) ablaufenden, mechanistisch sehr ähnlichen Umsilylierungs-Reaktion³⁾ und bei der zu **10** führenden Protonierungsreaktion sowie bei analogen Substitutionsreaktionen

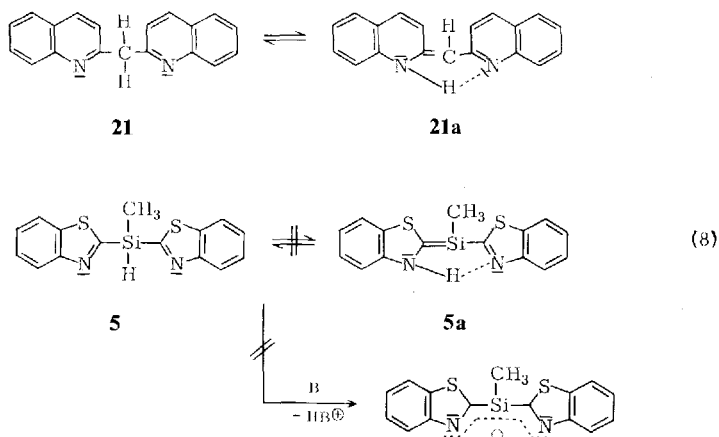
¹¹⁾ C. Eaborn, *Organosilicon Chemistry 2*, Second International Symposium, Bordeaux 1968; Butterworths, London 1969.

mit 2-Benzimidazolyl(trimethyl)silan, wo es gelingt, quartäre Zwischenstufen des Typs **16** nachzuweisen¹²⁾.

Versuche zur Ausbildung resonanzstabilisierter π -Systeme

Von besonderem Interesse für uns war die Frage, ob sich Di(benzothiazolyl)silane mit einer Si—H-Funktion durch Protonenwanderung in eine tautomere Form mit resonanzstabilisierter Si=C-(p-p) π -Bindung, die bisher noch unbekannt ist, überführen lassen, wie dies bei rein organischen Verbindungen mit ähnlicher, vergleichbarer Struktur der Fall ist. So zeigen beispielsweise die von *Scheibe* und Mitarbb.¹³⁾ untersuchten Dichinolylmethane eine lösungsmittelabhängige Tautomerie, wobei durch Protonenwanderung resonanzstabilisierte π -Systeme entstehen (**21** \rightleftharpoons **21a**). Ein analoges Verhalten ist prinzipiell auch bei Di(benzothiazolyl)silanen mit Si—H-Bindung denkbar (z.B. **5** \rightleftharpoons **5a**), vorausgesetzt es gelingt, die Si—H-Bindung mit ihrem im allgemeinen hydridisch gebundenen Wasserstoff umzupolarisieren. Untersuchungen von *Benkeser*¹⁴⁾ zeigen, daß durch stark elektronenziehende Liganden die Ladungsverteilung in der Si—H-Bindung umgekehrt werden kann.

Benzothiazolyliliganden sind ihrerseits schon stark elektronenziehend, in Verbindung **5** ist der siliciumständige Wasserstoff dennoch eindeutig hydridischer Natur ($\nu_{\text{Si—H}}$ 2160 cm^{-1}): eine Tautomerie nach Gl. (8) wird nicht beobachtet; auch nach Zusatz von Basen läßt sich aus **5** kein Proton abspalten.



Die Synthese von Di(benzothiazolyl)silanen mit Si—H-Bindung und einem elektronenziehenden vierten Liganden R gelingt überraschenderweise nicht. Wie bereits erwähnt, erhielten wir nach beiden von uns praktizierten Syntheseverfahren [Gleichung (1) und (3)] jeweils nur polymere Reaktionsprodukte, deren Entstehung noch nicht aufgeklärt ist. Ob dabei instabile Zwischenstufen mit Si=C-Bindung durchlaufen werden, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

¹²⁾ P. Jutzi und W. Sakriß, unveröffentlicht.

¹³⁾ H. J. Friedrich, W. Gückel und G. Scheibe, Chem. Ber. **95**, 1378 (1962).

¹⁴⁾ R. A. Benkeser, K. M. Foley, J. B. Grutzner und W. E. Smith, J. Amer. chem. Soc. **92**, 697 (1970).

Die Synthese quartärisierter Di(benzothiazolyl)silane, welche als Vorstufen für Silacyaninfarbstoffe angesehen werden können, bereitet insofern Schwierigkeiten, als in Analogie zu Gl. (6b) sehr leicht Zersetzungsreaktionen unter Si—C-Spaltung auftreten.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur, danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung. Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz danken wir für die Anfertigung von Massenspektren.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen (mit Ausnahme der Hydrolyseversuche) wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Für die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren stand ein Varian A 60 (60 MHz)-Spektrometer, für Infrarotspektren ein Perkin-Elmer-Spektrometer Nr. 337 und für Massenspektren ein Gerät SM 1-BH der Firma Varian-MAT zur Verfügung. C,H,N-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt. Chlorwerte wurden nach Wurzschmitt-Aufschluß und anschließender Titration nach Volhard erhalten. Mol.-Masse-Bestimmungen erfolgten kryoskopisch bzw. ebullioskopisch in Benzol.

2-Benzothiazolylithium (1): Zu einer auf -78° gekühlten Lösung von 15.56 g (115.0 mmol) Benzothiazol in 150 ml Tetrahydrofuran wird unter Rühren die äquimolare Menge einer n-Butyllithium-Lösung in Hexan gegeben. Man hält noch 5 h bei dieser Temp.; **1** wird nicht isoliert, sondern in dieser Lösung für weitere Umsetzungen verwendet.

2-Benzothiazolylsilane 2–6 (Tab. 2): Zu einer auf -78° gekühlten Lösung der Organochlorsilane $\text{R}_{4-x}\text{SiCl}_x$ bzw. von Siliciumtetrachlorid in Tetrahydrofuran wird aus einem Kühltropftrichter langsam die äquivalente Menge einer 2-Benzothiazolylithium-Lösung getropft. Man hält noch 2 h bei dieser Temp., läßt anschließend bis auf Raumtemp. auftauen und ersetzt das Lösungsmittel durch die gleiche Menge an Diäthyläther. Das dabei ausfallende Lithiumchlorid wird über eine Umkehrfritte abgetrennt. **2** wird nach Abziehen des Äthers durch Vakuumdestillation isoliert, die Verbindungen **3–6** fallen beim Einengen der Ätherlösung aus und werden aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert.

Verbindungen 3–6 durch Umsilylierung nach Gl. (3) (Tab. 3)

Zu **2** werden stöchiometrische Mengen an entsprechenden Chlorsilanen gegeben. Man rührt kurz durch und läßt anschließend mehrere Tage bei Raumtemp. stehen. Die hierbei auskristallisierenden Verbindungen **3–6** werden über eine Umkehrfritte abgetrennt, mit Pentan gewaschen und aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert.

Hydrolyse von 2: Zu 10.36 g (50.0 mmol) **2** in 50 ml Methylenchlorid werden unter Rühren schnell 0.45 ml (25.0 mmol) Wasser gegeben. Es tritt eine langsame Reaktion ein, die ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt wird. Nach 48 h ist die Umsetzung vollständig. Durch fraktionierte Destillation können 3.6 g (90%) Hexamethyldisiloxan (**8**) (Sdp. 101°) und 6.2 g (92%) Benzothiazol (**7**) (Sdp. $109^\circ/15$ Torr) isoliert und durch ^1H -NMR-spektroskopischen Vergleich mit authent. Proben identifiziert werden.

Hydrolyse von 5: Zu 12.50 g (40.0 mmol) **5** in 50 ml Methylenchlorid werden unter Rühren schnell 0.72 ml (40.0 mmol) Wasser gegeben. Es tritt eine exotherme Reaktion ein, die zum kurzzeitigen Rückflußkochen des CH_2Cl_2 führt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bilden sich zwei Phasen, aus welchen durch Destillation Benzothiazol (**7**) und cyclische Methylsiloxane **9** verschiedener Ringgröße isoliert werden.

Tab. 2. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von 2–6 sowie deren Mol.-Massen, Analysen, Schmelz- oder Siedepunkte

-silan	1 mmol	R _{4-x} SiCl _x g (mmol)	THF ml	Schmp.	Ausb. g (%)	Summenformel	Mol.-Masse	C	H	N	Cl
2 2-Benzothiazolyl- (trimethyl)	115	(CH ₃) ₃ SiCl 14.00 (128.9)	150	Sdp./Torr 139°/15	17.1 (72)	C ₁₀ H ₁₃ NSSi	Ber. 207.4 Gef. 200	57.92 56.8	6.32 6.41	6.75 7.01	—
3 Di(2-benzothiazolyl)- dimethyl	218	(CH ₃) ₂ SiCl ₂ 14.10 (109.2)	50	136°	18.7 (51)	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ S ₂ Si	Ber. 326.5 Gef. 318	58.85 58.5	4.32 4.43	8.58 8.46	—
4 Di(2-benzothiazolyl)- chlor(methyl)	115	CH ₃ SiCl ₃ 8.60 (57.5)	150	100°	7.8 (39)	C ₁₅ H ₁₁ N ₂ S ₂ SiCl	Ber. 347.0 Gef. 339	51.93 51.5	3.20 3.60	8.07 8.35	10.22 9.9
5 Di(2-benzothiazolyl)- methyl	230	CH ₃ SiHCl ₂ 13.31 (115.6)	100	104°	1.5 (4)	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ S ₂ Si	Ber. 312.5 Gef. 295	57.65 58.4	3.87 4.08	8.97 9.41	—
6 Di(2-benzothiazolyl)- dichlor	115	SiCl ₄ 9.77 (57.5)	150	118°	12.1 (33)	C ₁₄ H ₈ N ₂ S ₂ SiCl ₂	Ber. 367.4 Gef. 351	45.77 45.1	2.19 2.53	7.62 7.10	19.30 18.7

Tab. 3. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Darstellung von 3–6 durch Umsilylierung nach Gleichung (3)

Verbindung	2 g (mmol)	RR'SiCl ₂ g (mmol)	Reakt.-Zeit (d)	Ausb. g (%)
3	4.14 (20.0)	(CH ₃) ₃ SiCl ₂ 1.29 (10.0)	3	2.3 (71)
4	4.14 (20.0)	CH ₃ SiCl ₃ 1.5 (10.0)	3	1.9 (55)
5	26.95 (130.0)	CH ₃ SiHCl ₂ 7.47 (65.0)	5	14.2 (70)
6	4.14 (20.0)	SiCl ₄ 1.7 (10.0)	4	2.4 (65)

7: Sdp. 109°/15 Torr (Lit.¹⁵): Sdp. 230°/760 Torr, Ausb. 9.6 g (89%), identifiziert durch Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums mit authent. Probe.

9: Sdp. 140–210° (Lit.¹⁶): n = 4: 134.5°/755 Torr; n = 5: 168.6°/755 Torr; n = 6: 93°/21 Torr). — IR: νSiH 2170 (breit); νSiOSi 1130–1030 cm⁻¹ (breit). — ¹H-NMR: δSiCH₃ — (7–1), δSiH — (286–266) Hz.

(CH₄OSi)_n: Ber. C 19.97 H 6.70 Gef. C 19.61 H 7.14

Im Massenspektrum von 9 erscheinen Fragmente für Methylcyclotetra-, -penta- und -hexasiloxan¹⁷):

	n = 4	5	6
M ⁺ —CH ₃	225	285	345
M ⁺ —H	239	299	359

2-(Trimethylsilyl)benzothiazoliumchlorid (10): Zur Lösung von 5.18 g (25.0 mmol) 2 in 50 ml Äther tropft man unter Eiskühlung und unter Rühren langsam die äquimolare Menge einer äther. Chlorwasserstoff-Lösung. Der hierbei ausfallende kristalline, weiße Niederschlag wird unter Kühlung über eine Umkehrfritte abgetrennt, bei –78° i. Vak. getrocknet und bei dieser Temp. gelagert. Schmp.: bei 20° beginnende Zers. Ausb. 5.50 g (90%). Aufgrund der schon bei Raumtemp. eintretenden Zers. von 10 wurde auf eine C,H,N-Analyse verzichtet. — IR (Nujol): νNH 2160 (breit); δSi(CH₃)₃ 1245 cm⁻¹. — ¹H-NMR: Beim Lösen in CD₃CN tritt Zers. zu 7 und (CH₃)₃SiCl ein, so daß nur deren Resonanzsignale gefunden werden.

2-(Trimethylsilyl)benzothiazoliumjodid (11): Zur Lösung von 2.07 g (10.0 mmol) 2 in 20 ml Acetonitril wird unter Rühren langsam die äquimolare Menge einer Lösung von Jodwasserstoff in Acetonitril getropft. Der hierbei ausfallende weißgelbe Niederschlag wird über eine Umkehrfritte abgetrennt und kurz i. Vak. getrocknet. Schmp. 146° (Zers.), Ausb. 5.4 g (81%).

IR (Nujol): νNH 2590 (breit); δSi(CH₃)₃ 1240 cm⁻¹. — ¹H-NMR: 11 ist in polaren aprotischen Lösungsmitteln unlöslich; in protischen Solventien tritt Zers. ein.

[C₁₀H₁₄NSSi]J (335.3) Ber. C 35.80 H 4.21 N 4.17 Gef. C 35.60 H 4.23 N 4.14

1-Methyl-2-(trimethylsilyl)benzothiazolium-fluorsulfonat (12): Zur Lösung von 5.17 g (25.0 mmol) 2 in 100 ml Pentan tropft man unter Rühren und unter Eiskühlung 2.85 g (25.0 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester. Hierbei fällt 12 in kristalliner Form als reinweißer Niederschlag aus und wird nach weiterem einstdg. Rühren unter Kühlung über eine

¹⁵) Chemiker-Kalender, Springer-Verlag, Berlin 1966.

¹⁶) V. Bazant, V. Chvalowsky und J. Rathousky, Organosilicon Compounds, Academic Press, New York 1965.

¹⁷) Auch im Massenspektrum (Elektronenenergie 70 eV) von Hexamethyldisiloxan erscheint nicht der Molekülpeak, sondern M⁺—CH₃ als höchstes Fragment.

Tab. 4. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von **17–20** sowie deren Mol.-Massen, Analysen und Schmelzpunkte

	(2-Benzothiazolyl)-	RCOCl g (mmol)	Schmp.	Ausb. g (%)	Summenformel	Mol.-Masse	Analyse C H N
17	-methylketon	CH ₃ COCl 3.92 (50.0)	112°	5.5 (61)	C ₉ H ₇ NOS	Ber. 177.2 Gef. 171	60.96 3.95 7.90 60.8 4.02 8.01
18	-(dichlormethyl)keton	CHCl ₂ COCl 7.37 (50.0)	118°	6.2 (50)	C ₉ H ₅ Cl ₂ NOS	Ber. 246.1 Gef. 235	43.89 2.03 5.69 44.0 2.10 5.71
19	-phenylketon	C ₆ H ₅ COCl 7.02 (50.0)	102°	8.6 (72)	C ₁₄ H ₉ NOS	Ber. 239.3 Gef. 231	70.21 3.76 5.85 71.0 3.81 5.91
20	-(<i>p</i> -methoxyphenyl)keton	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ COCl 8.78 (50.0)	123°	9.4 (70)	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂ S	Ber. 269.3 Gef. 258	66.85 4.09 5.20 67.5 4.15 5.23

Tab. 5. ¹H-NMR- und IR-Daten der Verbindungen **17–20** (NMR in CCl₄, ext. TMS, negatives Vorzeichen zu niederen Feldstärken; IR in KBr)

	δ _{Aromat. H} (M) (Hz)	δR (Hz)	νC=O (cm ⁻¹)
17	— (494–434)	CH ₃ — 164	1685
18	— (498–447)	CHCl ₂ — 442	1715
19	— (523–430)	—	1640
20	— (526–407)	OCH ₃ — 230	1630

Umkehrfritte abgetrennt und im Gefrierschrank aufbewahrt. Die Substanz zersetzt sich beim Erwärmen unter Rotfärbung, Ausb. 7.0 g (87%). IR (Nujol): $\delta\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 1250; νFSO_3^\ominus 1290 cm^{-1} (breit).

$[\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NSSi}]\text{FSO}_3$ (321.4) Ber. C 41.09 H 5.01 N 4.35 Gef. C 39.10 H 4.72 N 3.95

Zersetzung von 12 in Acetonitril: Zu 6.42 g (20.0 mmol) **12** gibt man unter Eiskühlung 50 ml Acetonitril, worin sich **12** nach kurzer Zeit löst. Dabei färbt sich die Lösung tiefrot, gleichzeitig bildet sich eine farblose Phase von Hexamethyldisiloxan (**8**). Aus der Acetonitril-Phase fällt **15** in Form rosafarbener Kristalle aus, die durch Umkristallisation aus Eisessig/Ameisensäure gereinigt werden. — **8**, identifiziert durch ^1H -NMR- und IR-Daten, Ausb. 1.1 g (34%).

3,3'-Dimethyl-2,2'-bibenzothiazolium-bis(fluorsulfonat) (15): Ausb. 6.30 g (63%). — IR (Nujol): Bis auf den Bandenbereich der Anionen (νFSO_3^\ominus 1300 cm^{-1} , breit) übereinstimmend mit 3,3'-Dimethyl-2,2'-bibenzothiazolium-bis(tetrafluoroborat)^{10b)}. — UV (10^{-4} M in CH_3CN), nm (log ϵ): 240 (4.23), 320 (4.27).

$[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2](\text{SO}_3\text{F})_2$ (596.6) Ber. C 38.68 H 2.92 N 5.64 Gef. C 38.50 H 2.92 N 5.52

15 reagiert mit **14** unter Rotfärbung [Komproportionierung zum Bis(3-methyl-benzothiazol-2)violon-fluorsulfonat^{10b)}].

2-Benzothiazolylketone 17—20 (Tabellen 4 und 5): Zu 10.35 g (50.0 mmol) **2** werden unter Rühren die jeweiligen Säurechloride in äquimolaren Mengen gegeben. Es treten in jedem Fall exotherme Reaktionen ein. Nach wenigen min fallen die gewünschten Ketone in Form weißer, kristalliner Niederschläge aus, die abgetrennt und aus Aceton bzw. Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden.

[381/72]