

Benzo(c)-1 λ .2-thiazol, ein neues bicyclisches 10 π -System

Benzo(c)-1 λ .2-thiazol, a New Bicyclic
10 π -System

Uwe Klingebiel und Dieter Bentmann
Anorganisch-Chemisches Institut
der Universität Göttingen

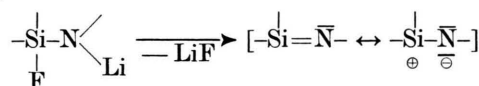
Z. Naturforsch. **34b**, 123–124 (1979);
eingegangen am 28. September 1978

Lithio-aminofluorosilane, Sulfurdiimide,
Heterocycle, Trifluoroacetate

In the reaction of lithiated N-(fluorodimethylsilyl)-2,4,6-trimethylaniline with bis(trimethylsilyl)-sulfurdiimide LiF is eliminated and a benzo(c)-1 λ .2-thiazol is formed. Trifluoroacetic acid reacts with this thiazol to give the trifluoroacetate.

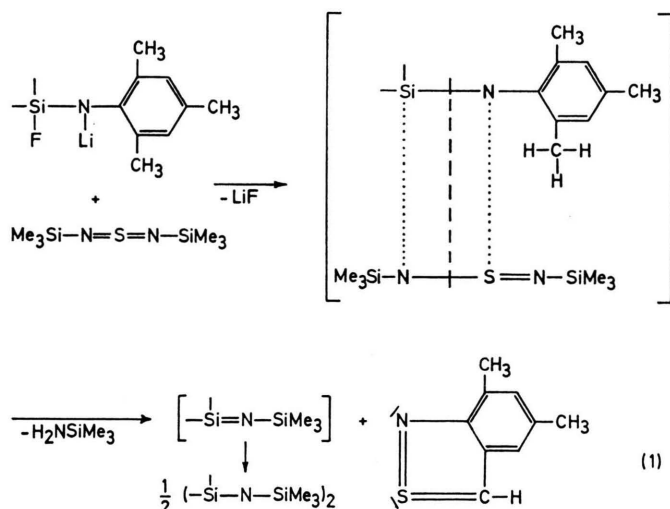
Monoaminofluorsilane mit sperrigen und/oder mesomer stabilisierenden Substituenten reagieren mit Butyllithium unter Butanenentwicklung und Bildung von Lithio-aminofluorsilanen [1]. Gegenüber ungesättigten Verbindungen zeigen die Lithio-aminofluorsilane LiF-Abspaltung und das Reak-

tionsverhalten eines Silaimins (Silicium-Ylids) [2, 3].



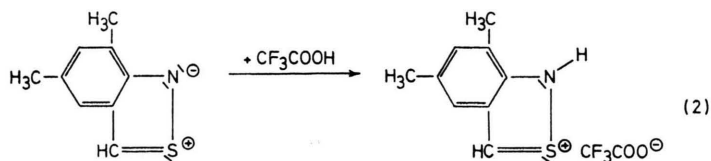
In Weiterführung unserer Untersuchungen ylidischer Reaktionen von lithiierten Aminofluorsilanen galt unser Interesse Umsetzungen dieses Verbindungstyps mit Schwefeldiimiden.

Die Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-schwefeldiimid führt analog der Reaktion von Trimethylsilylthionylimid mit N-alkylsubstituierten Lithioaminofluorsilanen zur Bildung von Alkyl-trimethylsilylschwefeldiimiden [3]. Mit lithiiertem N-(Fluordimethylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin [2, 4] entsteht jedoch in vergleichbarer Reaktion die bicyclische Verbindung 5,7-Dimethyl-benzo(c)-1 λ .2-thiazol (**1**), ein neuartiges 10 π -System, das aufgrund der im ^1H -NMR-Spektrum auftretenden chemischen Verschiebungen als heteroaromatisch bezeichnet werden kann. Folgender Bildungsmechanismus wird aufgrund der im Formelbild aufgeführten isolierten Produkte und des Vorliegens von Schwefeldiimiden in polaren Grenzstrukturen [5] von uns vorgeschlagen:



Eine Beschreibung der Bindungen in (**1**) ist ebenfalls durch polare mesomere Grenzformen möglich [5]. Unterstützt wird die Annahme dieser Elektronenverteilung in (**1**) durch spontane Additionsreaktionen mit Säuren, wie am Beispiel der Umsetzung mit

Trifluoressigsäure gezeigt wird. Die Protonenaddition erfolgt nach der ^1H -NMR-spektroskopischen Intensitätsverteilung am Stickstoffatom. Bemerkenswert ist die starke Tieffeldverschiebung des Säureprotons gegenüber der freien Trifluoressigsäure.



Experimenteller Teil

Zu 0,1 mol des Lithio-aminofluorsilans in 100 ml *n*-Hexan wird unter Rühren bei Raumtemp. die äquimolare Menge Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid getropft. Anschließend wird 1 h zum Sieden erhitzt, das Hexan und LiF abgetrennt und zur Isolierung von **1** der Rückstand gaschromatographisch gereinigt.

Zur Darstellung von **2** werden 0,05 mol (**1**) in 50 ml Petrolether mit 0,05 mol Trifluoressigsäure versetzt. Die farblos, kristallinen Nadeln von **2** werden durch Umkristallisieren in Petrolether gereinigt.

5.7-Dimethyl-benzo(*c*)-1,2,4-thiazol (**1**)

C₉H₉NS (163,2)

Ber. C 66,22 H 5,56 N 8,58 S 19,64,
Gef. C 66,23 H 5,55 N 8,50 S 19,42.

Ausbeute 70%, Sdp. 60 °C/0,01 Torr, Farbe gelb;
MS (70 eV): *m/e* = 163 (rel. Int. 100%), M⁺;

¹H-NMR: δ 2,30 [H₃C, (⁴*J*_{HH} = 1,2 Hz, Dublett), 2,60 [H₃C, (⁴*J*_{HH} = 0,8 Hz], 6,97 [HC, ⁴*J*_{HH} = 1,2 Hz, Quartett], 7,55 [HC], 8,90 ppm [HC=S]; ¹³C-NMR: δ 17,51; 21,32 [H₃C], 117,49; 129,96; 130,11; 133,68; 134,78; 142,20 [H₂C₆], 160,79 ppm [HC=S].

5.7-Dimethyl-benzo(*c*)-1,2,4-thiazoltrifluoracetat (**2**)

C₁₁H₁₀F₃NO₂S (277,3)

Ber. C 47,65 H 3,64 F 20,56 N 5,05 S 11,56,
Gef. C 47,79 H 3,67 F 20,2 N 5,13 S 11,70.

Ausbeute 90%, Schmp. 49 °C; Mol-Gewicht (kryoskopisch in CHCl₃) gef. 290, ber. 277; ¹H-NMR: δ 2,43; 2,63 [H₃C], 7,17; 7,37 [HC], 9,13 [HC=S], 14,57 ppm [HN]; ¹⁹F-NMR: δ -76,42 ppm.

¹H-NMR-Spektren: 30-proz. Lösung in CH₂Cl₂,
TMS int.

¹³C-NMR-Spektren: 50-proz. Lösung in CDCl₃,
TMS int.

¹⁹F-NMR-Spektren: 30-proz. Lösung in CH₂Cl₂,
CFCl₃ int.

Die Schwingungsspektren stützen die angegebenen Strukturvorschläge.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. U. Klingebiel, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen.

- [1] U. Klingebiel und A. Meller, Angew. Chem. **88**, 304 (1976); Z. Naturforsch. **32b**, 537 (1977).
- [2] U. Klingebiel, Chem. Ber. **111**, 2735 (1978).
- [3] U. Klingebiel, Z. Naturforsch. **33b**, 950 (1978).

- [4] U. Klingebiel, D. Bentmann und A. Meller, J. Organomet. Chem. **144**, 381 (1978).
- [5] R. Bartetzko und R. Gleiter, Angew. Chem. **90**, 481 (1978).