

И. К. УШЕНКО

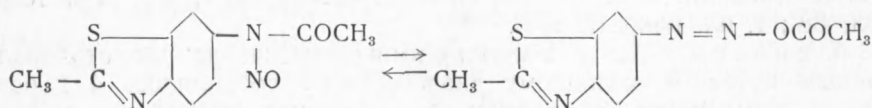
## ПОЛУЧЕНИЕ 5- и 6-ФЕНИЛБЕНЗТИАЗОЛОВ ЧЕРЕЗ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 15 XII 1953)

В данной работе приведен синтез различных диазосоединений ряда бензтиазола и показано, что последние при относительно низких температурах в недиссоциирующих растворителях распадаются с выделением свободных бензтиазолильных радикалов, которые до настоящего времени никем не были описаны. Эти радикалы, реагируя с жидкими ароматическими углеводородами, легко образуют арилзамещенные бензтиазолы. Так например, при диазотировании 2-метил-6-аминобензтиазола, превращении хлористого бензтиазолилдиазония в диазотат и взаимодействии последнего с охлажденным бензолом образуется 2-метил-6-фенилбензтиазол с выходом 22% теории. Если обработку диазония вести не едким натром, а уксуснокислым натрием, то выход 2-метил-6-фенилбензтиазола достигает 37% теории. При действии уксусного ангидрида на 2-метилбензтиазолил-6-диазотат натрия мы получили твердый 2-метилбензтиазолил-6-диазоацетат, который при взаимодействии с сухим бензолом образует 2-метил-6-фенилбензтиазол с выходом 23% теории.

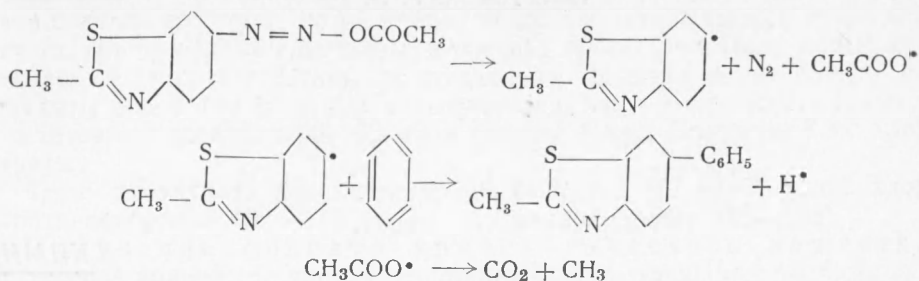
Из 2-метил-6-ацетиламинобензтиазола и хлористого нитрозила в уксусном ангидриде мы получили 2-метил-6-нитрозоацетиламинобензтиазол — кристаллы бледнорозового цвета, которые могут сохраняться в течение суток, но в бензольном растворе и в других недиссоциирующих растворителях медленно распадаются с выделением газообразных продуктов и образованием 2-метил-6-фенилбензтиазола с выходом 30% теории.

Из этого следует, что в данном случае 2-метил-6-нитрозоацетиламинобензтиазол является таутомером 2-метил-6-бензтиазолилдиазоацетата:



Между нитрозоацетиламинопроизводным и диазоацетатом наблюдается такая же таутомерия, как и у аналогичных соединений ароматического ряда. Тот факт, что из диазотата, диазоацетата и нитрозоацетиламина 2-метил-6-аминобензтиазола образуется один и тот же продукт — 2-метил-6-фенилбензтиазол, показывает, что механизм этих реакций, повидимому, один и тот же. Образование 2-метил-6-фенилбензтиазола

из бензтиазолилдиазоацетата и бензола можно представить следующей схемой:



Действительно, мы наблюдали при этой реакции выделение азота и углекислого газа. Аналогично из 2-метил-5-аминобензтиазола через хлористый бензтиазолилдиазоний нами были получены диазотат, диазоацетат и нитроацетиламин. Указанные диазосоединения в бензольном растворе распадаются с выделением свободных бензтиазолильных радикалов. Последние, реагируя с бензолом при  $+6^\circ$ , дают 2-метил-5-фенилбензтиазол с выходом 20—41% теории.

### Экспериментальные данные

**2-Метил-6-фенилбензтиазол. 1-й способ.** 4,92 г (0,03 г-мол.) 2-метил-6-аминобензтиазола растворялись в 7 мл воды и 10 мл концентрированной соляной кислоты, охлаждались до  $0^\circ$  и диазотировались 2,2 г нитрита натрия в 3 мл воды. 150 мл бензола охлаждались до  $+6^\circ$  и к бензолу в один прием добавлялся хлористый бензтиазолилдиазоний. При энергичном размешивании добавлялся раствор 4 г едкого натра в 20 мл воды в течение 30 мин. После прибавления едкого натра начинает выделяться азот. Смесь перемешивалась при  $+6^\circ$  2 часа, при комнатной температуре 8 час., затем была оставлена до следующего дня, после чего нагревалась на кипящей бане 30 мин., фильтровалась, бензольный слой отделялся, бензол почти полностью отгонялся, остаток выливался в стакан, следы бензола удалялись нагреванием на водяной бане. Твердая коричневая масса растворялась в хлороформе и хроматографировалась на окиси алюминия. Зона, образованная 2-метил-6-фенилбензтиазолом, сильно флуоресцирует синим цветом под ультрафиолетовой лампой. 2-Метил-6-фенилбензтиазол элюировался бензолом, бензол отгонялся, остаток при охлаждении мгновенно затвердел. Затем основание кристаллизовалось из метилового спирта. Выход 1,5 г, или 22,3% теории; т. пл.  $87^\circ$ . Максимальный выход 27%.

**2-й способ.** Аналогично из 4,92 г амина был получен хлористый бензтиазолилдиазоний. Он смешивался с бензолом и к смеси добавлялся в течение 40 мин. раствор 13,5 г уксуснокислого натрия в 40 мл воды. После нейтрализации начинается выделение азота. Дальнейшая очистка основания, как и в 1-м способе. Выход 2,5 г, или 37% теории; т. пл.  $88^\circ$ ; т. пл. пикрата  $158^\circ$ .

**3-й способ.** 4,92 г 2-метил-6-аминобензтиазола диазотировались обычным путем. К холодному диазораствору добавлялось 4 г едкого натра в 5 мл воды. Затем при размешивании добавлялся уксусный ангидрид (4,5 г). Осадок светлокоричневого цвета отфильтровывался, промывался 10 мл ледяной воды, отжимался и высушивался при обычной температуре. Выход 3 г, или 42% теории; т. пл.  $132\text{—}133^\circ$  с разложением. Проба на галоид отрицательная. При комнатной температуре диазоацетат устойчив.

4,7 (0,02 г-мол.) 2-метилбензтиазолил-6-диазоацетата добавлялись к 150 мл бензола. Сразу же начинают выделяться пузырьки газообразных

продуктов. При качественном анализе последних было установлено наличие углекислого газа и азота. После двухдневного стояния смесь нагревалась при 60° 5 час. Профильтрованный раствор подвергался обработке, как указано в 1-м способе. Выход 1,04 г, или 23% теории; т. пл. 88°.

4-й способ. Смесь из 10,3 г (0,05 г-мол.) 2-метил-6-ацетиламинобензтиазола, 20 мл ледяной уксусной кислоты, 20 мл уксусного ангидрида, 4 г уксуснокислого натрия и 1 г фосфорного ангидрида тщательно перемешивалась, охлаждалась до 0° и к ней по каплям добавлялось 3,3 г хлористого нитрозила в виде 25% раствора в уксусном ангидриде. После 2-часового стояния при 0° раствор выливался на лед и нейтрализовался насыщенным раствором бикарбоната натрия. Выпавший осадок отделялся, промывался ледяной водой и высушивался на воздухе. Выход 8,4 г, или 71% теории; т. пл. 71—72° с разложением. Кристаллы бледно-розового цвета, мало устойчивые; при нагревании до 35—40° разлагаются с выделением газообразных продуктов.

4,7 г (0,02 г-мол.) 2-метил-6-нитроацетиламинобензтиазола вносились в 150 мл бензола, после чего начиналось выделение газообразных продуктов и бензол окрашивался в темнокоричневый цвет. После 2-дневного стояния смесь нагревалась на водяной бане при 60° 5 час. Выделение и очистка основания, как и в 1-м способе. Выход 1,35 г, или 30% теории; т. пл. 89°.

Основания, полученные по 1, 2, 3 и 4-му способам, оказались идентичными, что было установлено по температурам плавления смешанных проб.

Найдено %: N 6,26; 6,31  
C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NS. Вычислено %: N 6,22

Получение 2-метил-6-фенилбензтиазола по 2-му способу проще и выход достигает 38% теории.

2-Метил-5-фенилбензтиазол. 1-й способ. 4,92 г 2-метил-5-аминобензтиазола диазотировались обычным путем. Дальнейшая обработка диазония, как и при синтезе 2-метил-6-фенилбензтиазола. Выход основания 1,96 г, или 29% теории. После кристаллизации из метилового спирта т. пл. 88°, т. пл. пикрата 177°.

2-й способ. Из 4,92 г амина был получен хлористый бензтиазолилдиазоний. При взаимодействии последнего с уксуснокислым натрием в бензольном растворе был выделен 2-метил-5-фенилбензтиазол в количестве 2,7 г, или 41% теории; т. пл. 89°. Брукер приводит т. кип. 209—210° (1).

3-й способ. Из 4,92 г 2-метил-5-аминобензтиазола через хлористый диазоний был получен 2-метилбензтиазолил-5-диазоацетат. Выход 3,2 г, или 42% теории; т. пл. 118—120° с разложением. Диазоацетат при комнатной температуре устойчив. В бензоле начинает разлагаться с выделением газообразных продуктов.

Из 2,35 г 2-метилбензтиазолил-5-диазоацетата в 80 мл бензола, аналогично 2-метил-6-фенилбензтиазолу (способ 3-й), был получен 2-метил-5-фенилбензтиазол в количестве 0,45 г, или 20% теории; т. пл. 87°.

4-й способ. Аналогично из 10,3 г 2-метил-5-ацетиламинобензтиазола был получен нитроацетиламин. Выход 8,2 г, или 74% теории. Кристаллы бледножелтого цвета, т. пл. 61° с разложением. 2,35 г 2-метил-5-нитроацетиламина вносились в 75 мл бензола. Дальнейшая обработка, как и при синтезе 2-метил-6-фенилбензтиазола по 4-му способу. Выход 32% теории; т. пл. 89°.

Найдено %: N 6,24; 6,30  
C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NS. Вычислено %: N 6,22

Синтез 2-метил-5-фенилбензтиазола по 2-му способу проще, и выход достигает 41% теории.

Институт органической химии  
Академии наук УССР

Поступило  
7 XII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> L. Brooker, G. Van Zandt, Chem. Abstr., 45, 6103 (1951); Брит. пат. 649725.