

УДК 547.789.1+547.792.7

## СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТІАЗОЛУ

Хрипак С.М., Якубець В.І., Сливка М.В.

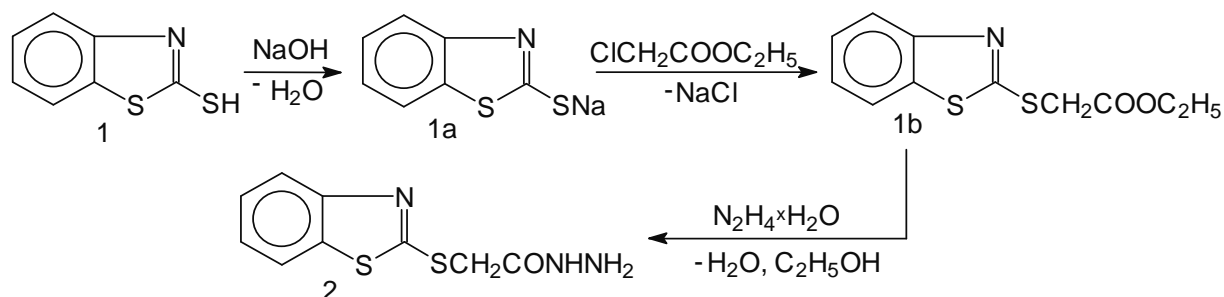
Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул.Підгірна 46

Відомо, що 2-меркаптобензотіазол (**1**) (каптакс) та його похідні використовуються в якості прискорювачів вулканізації каучука, їх також використовують для якісного та кількісного визначення  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Te}$  та  $\text{Zn}$ , а також для одержання ціанінових барвників, які є сенсibilізаторами фотоплівки [1, 2]. Вищенаведене зумовлює

розробку методів синтезу нових функціональних похідних на основі каптаксу, так як це дозволить розширити спектр їх застосування.

Так, нами за допомогою відомих методів функціоналізації [3] було отримано гідразид бензотіазоліл-2-меркаптооцтової кислоти (**2**) (схема 1).

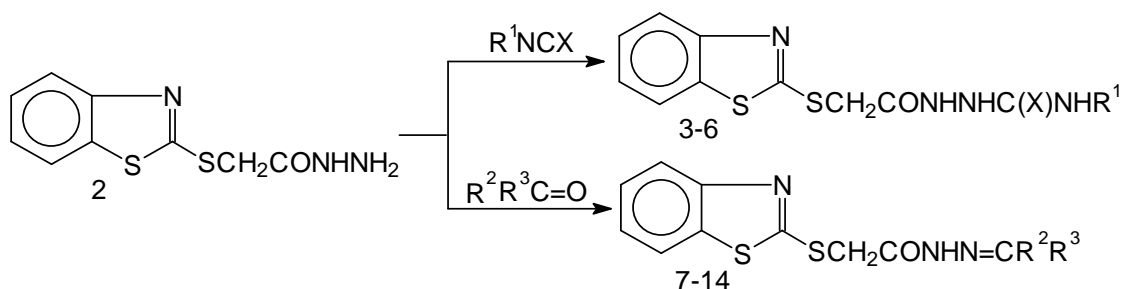
Схема 1



На основі синтезованого гідразиду бензотіазоліл-2-меркаптооцтової кислоти (**2**) було вивчено реакції конденсації. Так, зокрема, досліджено взаємодію гідразиду (**2**) з такими електрофільними реагентами як, з ізо(тіо)ціанатами, альдегідами та кетонами (схема 2).

Конденсацію гідразиду (**2**) проводили в середовищі етанол-діоксан (1:1); вихід цільових продуктів становить 70-100 %, що дозволяє рахувати розроблені нами методики препаративними. Фізико-хімічні характеристики одержаних сполук (**2-16**) наведені в таблиці 1.

Схема 2



$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{X} = \text{S}$  (3);  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2, \text{X} = \text{S}$  (4);  $\text{C}_6\text{H}_5, \text{X} = \text{O}$  (5);  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{X} = \text{S}$  (6).

$\text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{R}^3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$  (7);  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$  (8);  $\text{C}_2\text{H}_5$  (11);

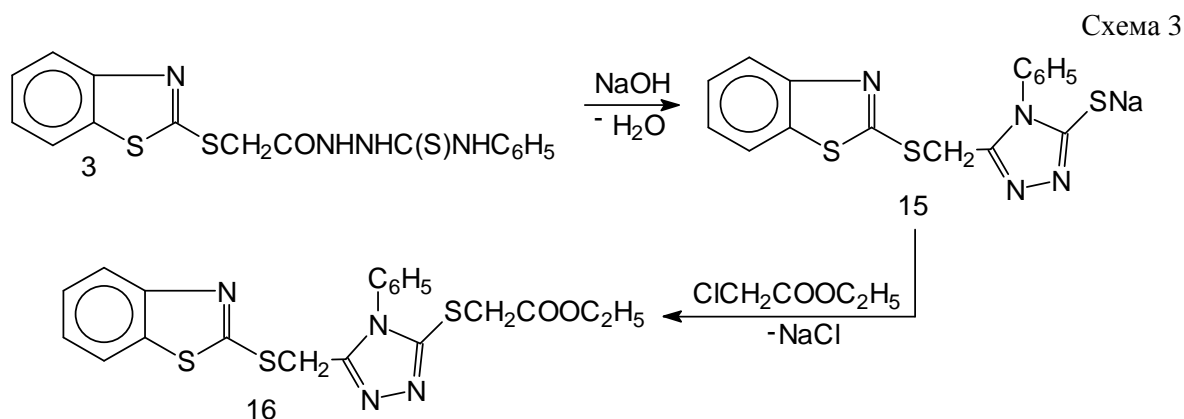
$\text{R}^2 + \text{R}^3 = (\text{CH}_2)_5$  (9);  $(\text{CH}_2)_4$  (10);

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$  (12);  $3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$  (13);  $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$  (14).

Таблиця 1. Фізико-хімічні характеристики сполук (2-16).

№ п/п	Брутто-формула	Вміст Нітрогену, % (вирахувано / знайдено)	$T_{\text{топл}}^{\circ\text{C}}$ (розчинник)	Rf (система розчинників)	Вихід, %	ІЧ спектр, $\text{cm}^{-1}$
2	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{OS}_2$	17.57 / 17.66	161-162 (діоксан)	0.69 (етанол-діоксан-оцтова кислота=2:1:2)	71	1690
3	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS}_3$	14.97 / 14.86	170-171 (діоксан)	0.89 (етанол-діоксан=3:2)	81	1690
4	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS}_3$	16.57 / 16.47	190-191 (діоксан)	0.87 (етанол-діоксан=3:2)	74	1685
5	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$	15.64 / 15.52	180 (діоксан)	0.95 (етанол-ДМСО-оцтова кислота=2:1:2)	95	1690
6	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS}_3$	14.43 / 14.56	211-212 (етанол)	0.88 (етанол-ДМСО-оцтова кислота=2:1:2)	100	1695
7	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$	11.97 / 11.82	105-106 (бензен)	0.22 (етанол-ДМСО-оцтова кислота=2:1:2)	82	1695
8	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$	13.08 / 13.18	121-122 (діоксан)	0.82 (етанол-діоксан-оцтова кислота=3:1:2)	88	1690
9	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}_2$	13.17 / 13.27	138-139 (етанол)	0.87 (етанол-діоксан-оцтова кислота=2:1:2)	97	1685
10	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}_2$	13.77 / 13.73	174-175 (етанол)	0.50 (етанол-діоксан-бензен=1:2:2)	84	1680
11	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}_2$	14.33 / 14.48	102-104 (етанол)	0.54 (етанол-діоксан-бензен=1:2:2)	95	1690
12	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}_2$	12.84 / 12.76	165-167 (етанол)	0.44 (етанол-толуен=1:4)	99	1690
13	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2$	15.05 / 14.93	179-180 (етанол)	0.41 (етанол-толуен=1:4)	94	1680
14	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2$	15.05 / 14.94	185-186 (етанол)	0.39 (етанол-толуен=1:4)	82	1680
16	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_3$	12.67 / 12.71	151-152 (етанол)	0.83 (етанол-толуен=1:4)	55	1700

Сполука (**16**) була синтезована в дві стадії (схема 3). Спочатку тіосемикарбазид (**3**) було оброблено 2*n* розчином гідроксиду натрію, в результаті чого отримали відповідну натрієву сіль (**15**). Дія на останню етилового естеру хлороцтової кислоти у водно-спиртовому середовищі призводить до утворення тіоестеру (**16**).



### Експериментальна частина

Індивідуальність синтезованих сполук підтверджено даними ТШХ (пластинки "Sorbfil"). ІЧ спектри записані на приладі UR-20 в таблетках KBr. Фізико-хімічні характеристики сполук (**2-16**) наведено в таблиці 1.

#### Гідразид бензотіазоліл-2-меркаптооцтової кислоти (2).

До 25 г (0.15 моль) 2-меркаптобензотіазолу (**1**), розчиненого в мінімальній кількості етанолу, додають 6.4 г (0.16 моль) гідроксиду натрію, розчиненого в мінімальній кількості води. Реакційну суміш кип'ячать протягом 20 хвилин; потім послідовно додають 18 мл (0.17 моль) етилового естеру хлороцтової кислоти, 20 мл (0.40 моль) гідразин гідрату. Реакційну суміш кип'ячать на водяній бані протягом 1 години. Осад, який випадає після охолодження, відфільтровують, промивають етиловим спиртом, діетиловим етером і перекристалізують із етанолу.

Таким чином, в результаті проведеної роботи нами було розроблено препаративні методики синтезу нових функціональних похідних на основі каптаксу, які є перспективними в плані вивчення їх біологічної активності.

#### Конденсовані похідні 2-меркаптобензотіазолу (3-14).

До 0.010 моль гідразиду (**2**), розчиненого при нагріванні в мінімальній кількості діоксану, прибавляють 0.012 моль відповідних електрофільних реагентів, розчинених в 20 мл етанолу. Реакційну суміш кип'ячать на водяній бані протягом 1 години. Осад, який випадає після охолодження, відфільтровують, промивають діетиловим етером і перекристалізують із відповідних розчинників.

#### Натрієва сіль 5-бензо[*b*]тіофен-2-ілтіометил-4-феніл-4*H*-1,2,4-триазол-3-тіол (15).

До 3.7 г (0.01 моль) тіосемикарбазиду (**3**) прибавляють 20 мл 2*n* розчину гідроксиду натрію. Реакційну суміш гріють до розчинення осаду. Після охолодження реакційної суміші випадає білий осад цільового продукту.

Вихід 3.4 г (92 %).  $T_{\text{топл}}$  140-143 °C. Знайдено, %: N 14.65.  $C_{16}H_{11}S_3N_4Na$ . Вираховано, %: N 14.80.

**Етил 2-(5-бензо[*b*]тіофен-2-ілтіо-метил-4-феніл-4*H*-1,2,4-триазол-3-ілтіо)-ацетат (16).**

До 0.005 моль натрієвої солі (15) в мінімальній кількості води додають 2 мл (0.019 моль) етилового естеру хлороцтової кислоти в 10 мл етанолу. Реакційну суміш кип'яють на водяній бані протягом 30 хвилин. Осад, який випадає після охолодження, відфільтровують, промивають водою, етиловим спиртом, діетиловим етером і перекристалізують із етанолу.

**Література.**

1. А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. Начала органической химии. // М.: Химия. – 1970. – т. 2. – С. 823.
2. О.Ф. Кочинава, И.В. Зубкова, В.П. Черных, С.Н. Коваленко. Синтез, реакционная способность и биологическая активность производных 2-аминобензотиазола. // Харьков: Изд. НФАУ. – 2000. – С. 98-132.
3. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. // М.: Химия. – 1969. – 944с.

**SYNTHESIS OF FUNCTIONAL DERIVATIVES  
OF 2-MERCAPTOBENZOTHAZOLE**

**Kchripak S.M., Yakubets V.I., Slivka M.V.**

The preparative procedures of synthesis of new functional derivatives on base of 2-mercaptobenzothiazole have been elaborated. Synthesized by us compounds are perspective in plan of investigation of their biological activity.