

Р. Ф. Амбарцумова, Б. Ташходжаев, М. Ю. Антипин,
Х. М. Шахидоятов

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2-АМИНО-6-НИТРО- И 2,6-ДИАМИНОБЕНЗОТИАЗОЛОВ С ЭТИЛЕНХЛОРИДРИНОМ

Изучено алкилирование 2-амино-6-нитро- и 2,6-диаминобензотиазолов этиленхлоргидрином и проведен сравнительный анализ составов реакционных смесей и полученных по этой реакции из других производных 2-аминобензотиазола. Структура синтезированных соединений подтверждена ИК и ЯМР ^1H спектрами, масс-спектрометрией, РСА и встречными синтезами.

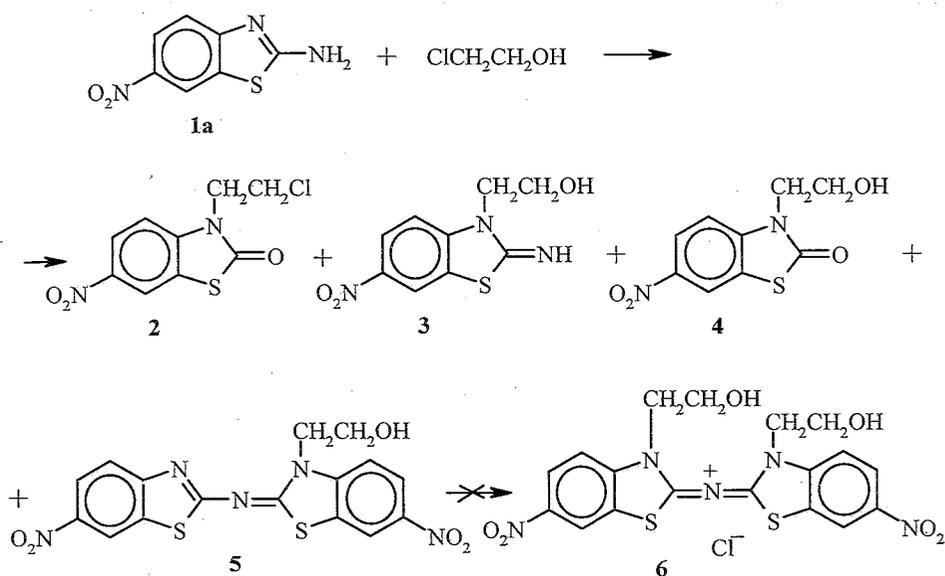
Ключевые слова: 2-аминобензотиазолы, бензотиазолин-2-тионы, 2-иминобензотиазолы, этиленхлоргидрин, гидроксиалкилирование, РСА.

Продолжая исследование необычного поведения галогенгидринов в реакциях с 2-аминобензотиазолами, мы изучили взаимодействие 2-амино-6-нитро- и 2,6-диаминобензотиазолов (**1a** и **1b**) с этиленхлоргидрином. Ранее было показано, что в реакции как незамещенного 2-аминобензотиазола [1, 2], так и его 6-метил-, -метокси- и -хлорпроизводных [3] образуется смесь трех продуктов: 3-(β -гидроксиэтил)-2-имино-6-R-бензотиазолина, 3-(β -хлорэтил)-6-R-бензотиазолин-2-она и хлорида бис[3-(β -гидроксиэтил)-6-R-бензотиазолил-2-иден]аммония. Соотношение продуктов реакции зависит в основном от условий ее проведения. Нам представлялось интересным выяснить, как повлияет введение электроноакцепторного заместителя или реакционноспособной группы в положение 6 бензотиазольной системы на ход реакции.

При кипячении амина **1a** в растворе этиленхлоргидрина образовалась сложная реакционная смесь, из которой были выделены четыре продукта (см. схему).

Образование 6-нитро-3-(β -хлорэтил)бензотиазолин-2-она (**2**) — основного продукта реакции, и 3-(β -гидроксиэтил)-2-имино-6-нитробензотиазолина (**3**) подтверждает, что общая схема взаимодействия сохраняется и в этом случае. Однако введение нитрогруппы, помимо вполне объяснимого снижения выхода продуктов, вносит существенные коррективы в данный процесс. Во-первых, образование соединения **4**, аналоги которого не были нами обнаружены в других реакционных смесях, свидетельствует о возможности реализации альтернативного ранее предложенному [3] механизма синтеза соединений типа **2** (вода и хлористый водород являются продуктами деструкции этиленхлоргидрина [4]).

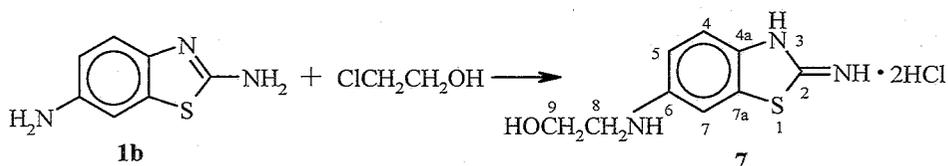




Во-вторых, в реакционной смеси отсутствует четвертичная соль **6**, но образуется 3-(β-гидроксиэтил)-6-нитро-2-[(6'-нитробензотиазол-2'-ил)-имино]бензотиазолин (**5**). В ранее описанных реакциях аналоги соединения **6**, возможно, синтезировались через промежуточное образование соединений типа **5**, но пониженная реакционная способность амина **1a**, на наш взгляд, препятствует алкилированию второго эндоциклического атома азота в молекуле соединения **5**.

При снижении температуры взаимодействия амина **1a** с этиленхлоргидрином до 90–95 °С даже через 20 ч были зафиксированы лишь следовые количества продуктов **2–5**.

Совсем иначе протекает взаимодействие амина **1b** с этиленхлоргидрином. При кипячении реакционной смеси происходит алкилирование аминогруппы в положении 6 бензотиазольной системы и образуется соединение **7**.



Такое поведение характерно для полидентного амина **1b** и в других реакциях нуклеофильного замещения, так как система атомов N=C–NH₂ в этом соединении намного инертнее аминогруппы в положении 6 [5, 6]. Таким образом, амин **1a** с этиленхлоргидрином дает смесь продуктов, тогда как в случае амина **1b** реакция протекает региоселективно.

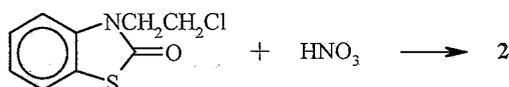
Характеристики соединений 2–5

Соединение	Брутто-формула	Найдено. % Вычислено, %			Т. пл., °С	R _f *
		С	Н	Н		
2	C ₉ H ₇ ClN ₂ O ₃ S	41.6	2.4	10.9	172–173.5	0.86
		41.8	2.7	10.8		
3	C ₉ H ₉ N ₃ O ₃ S	45.0	3.9	17.5	201–203	0.14
		45.2	3.8	17.6		
4	C ₉ H ₈ N ₂ O ₄ S	45.1	3.3	11.9	152–153	0.33
		45.0	3.4	11.7		
5	C ₁₆ H ₁₁ N ₅ O ₅ S ₂	46.3	2.5	16.5	285–287	0.64
		46.0	2.7	16.8		

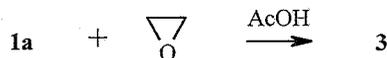
* В системе ацетон–бензол–хлороформ, 1:2:2 (соединения 2, 4 и 5) и 1:1:1 (соединение 3).

Идентификация соединений 2–5 была проведена на основании результатов элементного анализа (табл. 1), спектральных данных (табл. 2) и встречных синтезов. ИК спектры четко характеризуют присутствие в соединениях 2 и 4 карбонильной группы, а в соединениях 3 и 5 – экзоциклической группы C=N (в соединении 5 эта полоса из-за сопряжения с эндоциклической связью C=N претерпевает значительный батохромный сдвиг). В масс-спектрах соединений 3 и 5 соотношение интенсивностей ионов, образовавшихся в результате α- и β-разрывов в алкильных цепочках [7], свидетельствует об иминном строении гетероциклического фрагмента. Спектры ЯМР ¹H также отвечают предложенным структурам. Следует лишь отметить, что в спектре ЯМР ¹H соединения 3, по-видимому, из-за образования водородных связей один из подвижных атомов водорода (скорее всего OH) не связывается трифторуксусной кислотой и проявляется в области 8.42 м. д.

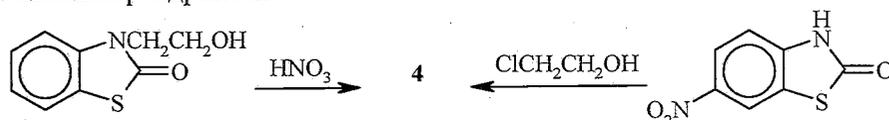
Встречные синтезы соединений 2–4 были осуществлены следующим образом. Соединение 2 получено нитрованием 3-(β-хлорэтил)бензотиазолин-2-она:



Аминоспирт 3 был синтезирован алкилированием амина 1а этиленоксидом в уксусной кислоте.



Соединение 4 получено двумя путями: нитрованием 3-(β-гидроксиэтил)бензотиазолин-2-она и взаимодействием 6-нитробензотиазолин-2-она с этиленхлоргидрином.



Спектральные характеристики синтезированных соединений

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	УФ спектр, λ_{max} , нм	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.	Масс-спектр, m/z (I , % от I_{max})*			
				$[\text{M}]^+$	$[\text{M}-\text{CHOH}]^+$	$[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}]^+$	Прочие ионы
2	1685, 1603, 1585, 1530, 1335	220 (пл), 252, 320	3.83 (2H, т, CH_2Cl); 4.30 (2H, т, CH_2N); 7.25 (1H, д, H аром.); 8.15–8.40 (2H, м, H аром.)	258/260 (49)			181 (24), 150, (15), 149 (14), 138 (14), 135 (100), 121 (22)
3	3332, 3211, 1604, 1578	226, 247 (пл), 270, 367	3.97 (2H, т, CH_2O); 4.26 (2H, т, CH_2N); 7.38 (1H, д, H аром.); 8.15 (1H, д, д, H аром.); 8.30 (1H, д, H аром.); 8.42 (1H, уш. с, OH)	239 (15)	209 (12)	195 (100)	165 (26), 149 (29), 135 (22)
4	3549, 3070, 1674, 1597, 1583	229,5 (пл), 250 (пл), 272	4.09 (2H, т, CH_2O); 4.22 (2H, т, CH_2N); 7.14 (1H, д, H аром.); 8.13 (1H, д, д, H аром.); 8.48 (1H, д, H аром.)	240 (52)	210 (34)	196 (65)	197 (80), 181 (33), 151 (37), 135 (100), 108 (20), 107 (22)
5	3460, 1508, 1471, 1444	221, 249 (пл), 347	3.82 (2H, к, CH_2O); 4.48 (2H, т, CH_2N); 7.80 (1H, д, H аром.); 7.85 (1H, д, H аром.); 8.23 (1H, д, д, H аром.); 8.30 * (1H, д, д, H аром.); 8.89 (1H, д, H аром.); 8.90 (1H, д, H аром.)	417 (12)	387 (46)	373 (100)	374 (46), 343 (81), 327 (42), 297 (80), 294 (35), 281 (24), 280 (21), 206 (32), 122 (97), 121 (86), 108 (98), 107 (98)
7	3388, 3287, 3175, 3041, 1645, 1616, 1603, 1587	223, 282, 396	3.26 (2H, т, CH_2O); 3.63 (2H, т, CH_2N); 7.32 (1H, д, д, H аром.); 7.48 (1H, д, H аром.); 7.75 (1H, д, H аром.)	209 (67)		165 (20)	191 (100), 150 (29), 137 (6), 122 (13)

* Соединение 2: 209 (25) $[\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl}]^+$; 196 (82) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}]^+$; соединение 7: 178 (100) $[\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}]^+$.

Идентификация соединения **7** только на основании спектров ЯМР ^1H и ИК, УФ и масс-спектров затруднена, поскольку не удается однозначно определить положение гидроксилалкильного заместителя. В связи с этим нами был проведен РСА данного вещества.

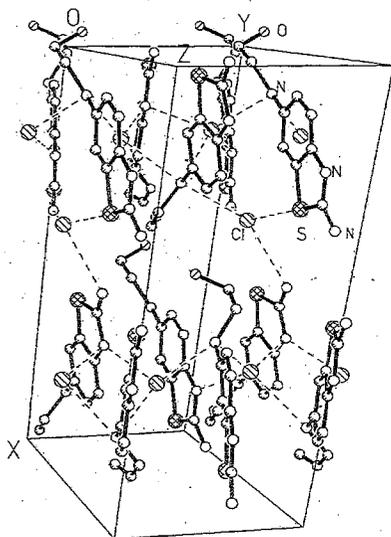
Расшифровка структуры соединения **7** показала, что образующийся аминоспирт кристаллизуется в виде дигидрохлорида: на одну молекулу аминоспирта приходится две молекулы HCl . Упаковка молекул в кристалле показана на рисунке. В независимой части элементарной ячейки каждого кристалла содержатся две молекулы протонированного аминоспирта и четыре аниона хлора. По этой причине наблюдается ряд укороченных межмолекулярных контактов анионов хлора с атомами азота, кислорода и серы, обусловленных донорно-акцепторными взаимодействиями. В табл. 3 приведены эти контакты, укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов [8] соответствующих атомов и показывающие предполагаемое взаимодействие. Как видно из табл. 3, в кристаллической упаковке анионы хлора имеют два типа окружения. В одном ионы хлора $[\text{Cl}(1)$ и $\text{Cl}(2)]$ сближены с эндоциклическими атомами $\text{N}(3)$, $\text{N}(3')$, которые, по-видимому, протонированы. В другом ионы хлора $[\text{Cl}(3)$, $\text{Cl}(4)]$ взаимодействуют с атомами $\text{N}(2)$, $\text{N}(2')$, $\text{N}(6)$, $\text{N}(6')$, O , O' и $\text{S}(1)$, $\text{S}(1')$, однако это взаимодействие явно слабее описанного выше. По этой причине не удается определить, какой из атомов азота протонируется в результате солеобразования. Зафиксировать положение атомов водорода из разностного синтеза электронной плотности не удалось из-за слабой экспериментальной статистики.

Бензотиазольный гетероцикл в катионах практически плоский. Анализ длин валентных связей (табл. 4) показывает, что формально двойная связь $\text{C}=\text{N}$ в пятичленном цикле молекулы исходного амина **1b** удлиняется ($\text{C}(2)-\text{N}(3)$ 1.364 и $\text{C}(2')-\text{N}(3')$ 1.304 Å), а одинарная связь $\text{C}-\text{N}$ укорачивается ($\text{C}(2)-\text{N}(2)$ 1.295 и $\text{C}(2')-\text{N}(2')$ 1.307 Å) по сравнению со стандартными [9]. Этот факт указывает на перераспределение электронной плотности в гетеросвязях и позволяет приписать соединению **7** иминоструктуру. Именно иминостроением соединения **7** объясняется появление в его ИК спектре полосы поглощения при 1645 см^{-1} (валентные колебания экзоциклической группы $\text{C}=\text{N}$). Однако величины длин этих связей в

Таблица 3

Укороченные межмолекулярные контакты (d) в кристалле молекулы **7**

Атомы	d , Å	Атомы	d , Å	Атомы	d , Å
$\text{Cl}(1)-\text{N}(6)$	3.14	$\text{Cl}(3)-\text{S}(1)$	3.36	$\text{Cl}(4)-\text{N}(6)$	3.22
$\text{Cl}(1)-\text{N}(6')$	3.09	$\text{Cl}(3)-\text{N}(2')$	3.15	$\text{Cl}(4)-\text{N}(2)$	3.16
$\text{Cl}(1)-\text{N}(3')$	3.02	$\text{Cl}(3)-\text{N}(2)$	3.23	$\text{Cl}(4)-\text{N}(2')$	3.21
$\text{Cl}(2)-\text{N}(3)$	3.03	$\text{Cl}(3)-\text{O}'$	3.11	$\text{Cl}(4)-\text{S}(1')$	3.40
$\text{Cl}(2)-\text{N}(6)$	3.16	$\text{Cl}(3)-\text{N}(6')$	3.26	$\text{Cl}(4)-\text{O}$	3.21
$\text{Cl}(2)-\text{N}(6')$	3.20				



Упаковка молекул соединения 7 в кристалле

целом усреднены, что указывает на сильное сопряжение π -электронной системы двойной связи с неподеленной парой электронов атома азота. Кажущееся укорочение связей C–OH (C(9)–O 1.24 и C(9')–O' 1.32 Å) в катионах обусловлено, видимо, сильными тепловыми колебаниями гидроксильных групп (табл. 5). Другие гетеросвязи и валентные связи в бензотиазольном кольце в пределах 3σ не отличаются от общеизвестных стандартов [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на спектрометре фирмы Perkin–Elmer (System 2000 FT-IR) в таблетках KBr. УФ спектры записаны на спектрофотометре Perkin–Elmer Lambda 16 в этаноле. Спектры ЯМР ^1H растворов сняты для соединения 2 в CDCl_3 на приборе Jeol C-60 HL, соединений 3 (в CF_3COOH), 4 (в пиридине- d_5), 5, 7 (в ДМСО- d_6) на приборе Varian Unity-400 plus (400 МГц). Внутренний эталон TMS.

Масс-спектры сняты на спектрометре MX-1310 с двойной фокусировкой с прямым вводом пробы образца в источник ионов при ионизирующем напряжении 70 эВ. Контроль за ходом реакций и чистотой соединений проводили при помощи ТСХ (Silufol UV-254). Для колоночной хроматографии использовали силикагель L 100/160 мк.

Исходные амины 1a,b получали по описанным методикам [10].

Рентгеноструктурное исследование соединения 7. Монокристаллы соединения 7 телесного цвета получены из метанола. Параметры ячейки и интенсивности 1872 независимых отражений измерены на дифрактометре CAD-4 Nonius (MoK_α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta < 25.1$). Кристаллы моноклинные, $a = 20.762(12)$, $b = 7.455(3)$, $c = 17.769(11)$ Å, $\beta = 115.90(4)^\circ$, $V = 2471(2)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1.517$ г/см³, $Z = 8$ ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$), пространственная группа Cc. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Координаты атомов водорода задавали геометрически и фиксировали по типу "наездник". В расчетах использовано 2236 отражений с $I > 2\sigma(I)$. Окончательные факторы расходимости $R = 0.0732$ и $R_w = 0.1758$. Координаты атомов приведены в табл. 5. Все расчеты выполнены на PC IBM-486 по комплексу программ SHELXTL и SHELXL-95.

Таблица 4

Длины связей (r) и валентные углы (ω) в молекуле соединения 7

Связь	r , Å	Угол	ω , град.
S(1)–C(2)	1.734(8)	C(2)–S(1)–C(7a)	91.1(4)
S(1)–C(7a)	1.771(9)	C(6)–N(6)–C(8)	116.8(7)
O–C(9)	1.24(2)	C(2)–N(3)–C(4a)	114.7(7)
N(2)–C(2)	1.295(13)	N(2)–C(2)–N(3)	124.8(8)
N(6)–C(6)	1.470(12)	N(2)–C(2)–S(1)	123.6(7)
N(6)–C(8)	1.489(12)	N(3)–C(2)–S(1)	111.6(7)
N(3)–C(2)	1.364(12)	C(4a)–C(4)–C(5)	115.5(8)
N(3)–C(4a)	1.367(12)	N(3)–C(4a)–C(4)	125.7(8)
C(4)–C(4a)	1.381(14)	N(3)–C(4a)–C(7a)	113.6(8)
C(4)–C(5)	1.421(14)	C(4)–C(4a)–C(7a)	120.7(9)
C(4a)–C(7a)	1.413(12)	C(6)–C(5)–C(4)	122.2(8)
C(5)–C(6)	1.345(14)	C(5)–C(6)–C(7)	122.0(8)
C(6)–C(7)	1.405(12)	C(5)–C(6)–N(6)	119.6(8)
C(7)–C(7a)	1.342(12)	C(7)–C(6)–N(6)	118.5(8)
C(8)–C(9)	1.47(2)	C(7a)–C(7)–C(6)	116.4(8)
S(1')–C(2')	1.749(9)	C(7)–C(7a)–C(4a)	123.0(8)
S(1')–C(7a')	1.761(9)	C(7)–C(7a)–S(1)	128.1(6)
O'–C(9')	1.32(2)	C(4a)–C(7a)–S(1)	109.0(7)
N(2')–C(2')	1.307(12)	C(9)–C(8)–N(6)	113.2(9)
N(6')–C(6')	1.457(12)	O–C(9)–C(8)	121(2)
N(2')–C(8')	1.495(12)	C(2')–S(1')–C(7a')	90.2(4)
N(3')–C(2')	1.304(12)	C(6')–N(6')–C(8')	116.9(8)
N(3')–C(4a')	1.382(12)	C(2')–N(3')–C(4a')	114.9(8)
C(4')–C(4a')	1.372(14)	N(3')–C(2')–N(2')	123.6(9)
C(4')–C(5')	1.40(2)	N(3')–C(2')–S(1')	123.3(7)
C(4a')–C(7a')	1.418(12)	N(2')–C(2')–S(1')	116.8(10)
C(5')–C(6')	1.33(2)	C(4a')–C(4')–C(5')	113.0(7)
C(6')–C(7')	1.432(13)	C(4')–C(4a')–N(3')	126.9(9)
C(7')–C(7a')	1.336(13)	C(4')–C(4a')–C(7a')	120.2(9)
C(8')–C(9')	1.50(2)	N(3')–C(4a')–C(7a')	112.9(8)
		C(6')–C(5')–C(4')	122.8(9)
		C(5')–C(6')–C(7')	121.0(9)
		C(5')–C(6')–N(6')	122.1(8)
		C(7')–C(6')–N(6')	116.9(8)
		C(7a')–C(7')–C(6')	116.6(8)
		C(7')–C(7a')–C(4a')	122.5(8)
		C(7')–C(7a')–S(1')	128.5(6)
		C(4a')–C(7a')–S(1')	109.0(7)
		N(6')–C(8')–C(9')	111.0(10)
		O'–C(9')–C(8')	118.6(12)

Координаты атомов ($\times 10^4$) и их эквивалентные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
для молекулы соединения 7

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
S(1)	456(1)	-5171(3)	4369(1)	37(1)
O	4073(22)	-4940(25)	3571(35)	392(33)
N(2)	111(5)	-4622(13)	5637(6)	55(2)
N(6)	2830(4)	-5057(10)	3973(5)	45(2)
N(3)	1316(4)	-4320(12)	5879(4)	44(2)
C(2)	609(5)	-4641(12)	5384(5)	39(2)
C(4)	2485(5)	-4280(14)	5857(6)	48(2)
C(4a)	1752(5)	-4526(13)	5490(5)	41(2)
C(5)	2825(5)	-4571(14)	5325(6)	45(2)
C(6)	2452(5)	-4919(11)	4504(6)	36(2)
C(7)	1705(5)	-5153(10)	4130(5)	32(2)
C(7a)	1379(4)	-4954(9)	4632(5)	29(2)
C(8)	3447(5)	-6322(15)	4255(7)	54(3)
C(9)	3809(7)	-6334(17)	3703(11)	77(4)
S(1')	3278(1)	268(3)	5807(1)	40(1)
O'	-285(14)	209(18)	1284(9)	195(11)
N(2')	3586(5)	906(16)	7424(6)	67(3)
N(6')	913(4)	-181(9)	3010(5)	43(2)
N(3')	2406(4)	720(12)	6456(5)	44(2)
C(2')	3091(5)	668(14)	6661(5)	44(2)
C(4')	1233(5)	459(16)	5233(7)	53(2)
C(4a')	1967(5)	443(14)	5616(6)	43(2)
C(5')	902(6)	169(14)	4369(7)	54(3)
C(6')	1267(4)	-40(9)	3919(6)	33(2)
C(7')	2033(5)	-69(10)	4310(6)	35(2)
C(7a')	2355(4)	153(9)	5140(5)	29(2)
C(8')	242(6)	-1274(15)	2637(8)	63(3)
C(9')	-60(7)	-1308(16)	1697(8)	72(4)
Cl(1)	1775(1)	-2786(3)	2440(1)	47(1)
Cl(2)	1943(1)	-7758(3)	2512(1)	46(1)
Cl(3)	82(1)	-3643(3)	7394(2)	49(1)
Cl(4)	3687(1)	1321(3)	9272(2)	51(1)

6-Нитро-3-(β -хлорэтил)бензотиазолин-2-он (2), 3-(β -гидроксиэтил)-2-имино-6-нитробензотиазолин (3), 3-(β -гидроксиэтил)-6-нитробензотиазолин-2-он (4) и 3-(β -гидроксиэтил)-6-нитро-2-[(6'-нитробензотиазол-2'-ил)имино]бензотиазолин (5). Кипятят 1.95 г (10 ммоль) амина **1a** в 5 мл этиленхлоргидрина в течение 5 ч. Реакционную смесь упаривают досуха, затем экстрагируют горячей водой (3 \times 5 мл). Водный раствор охлаждают и нейтрализуют щелочью. Получают 0.07 г (3%) соединения **3**. Не растворившийся в воде продукт экстрагируют кипящим бензолом (5 \times 15 мл), бензольный раствор упаривают и хроматографируют на колонке, элюируя последовательно гексаном, бензолом и хлороформом. Получают 1.05 г (41%) продукта **2**, 0.20 г (10%) продукта **5**, 0.03 г (1%) бензотиазолинона **4** и 0.23 г (12%) непрореагировавшего амина **1a**. Остаток после экстракции бензолом (0.33 г), по данным ТСХ, также представляет собой исходный амин **1a** (17% от взятого в реакцию). Характеристики соединений **2–5** приведены в табл. 1.

Встречный синтез соединения 2. К 2.13 г (10 ммоль) 3-(β -хлорэтил)бензотиазолин-2-она, помещенного в баню со льдом и солью, осторожно при перемешивании добавляют 2 мл 98% H_2SO_4 и затем при температуре не выше 10 $^\circ\text{C}$ добавляют по каплям раствор 1.5 мл дымящей HNO_3 в 1.2 мл конц. H_2SO_4 . Реакционную смесь оставляют на 0.5 ч в ледяной бане, затем выдерживают 1 ч при ~ 20 $^\circ\text{C}$ и выливают на 50 г льда. Осадок

отфильтровывают, промывают водой, раствором аммиака и снова водой, а затем метанолом, высушивают и получают 1.8 г (70%) соединения 2 с т. пл. 171–173 °С (из диоксана).

Встречный синтез соединения 3. Суспензию 1.95 г (10 ммоль) амина 1a, 2.5 мл этиленоксида и 10 мл CH_3COOH оставляют в запаянной ампуле на 30 сут при периодическом встряхивании. Содержимое ампулы упаривают досуха и экстрагируют водой (2×10 мл); водный раствор нейтрализуют щелочью. Отфильтровывают осадок 3 весом 0.55 г (23%) с т. пл. 201–203 °С (из воды).

Встречный синтез соединения 4. А. Растворяют 2.75 г (14 ммоль) 3-(β -гидроксиэтил)-бензотиазолин-2-она в 2.5 мл конц. H_2SO_4 , охлаждают до 0 °С и по каплям добавляют смесь 1.6 мл дымящей HNO_3 и 1.6 мл конц. H_2SO_4 при температуре не выше 10 °С. Реакционную смесь выдерживают при этой температуре 0.5 ч и 0.5 ч при -20 °С, затем выливают на 50 г льда и экстрагируют бензолом (5×20 мл). Бензольный раствор упаривают и получают 0.5 г (15%) продукта 4 с т. пл. 152–153 °С (из бензола).

Б. К суспензии 1.45 г (7.4 ммоль) 6-нитробензотиазолин-2-она и 0.42 г (7.4 ммоль) КОН в 4 мл воды добавляют по каплям 0.66 г (8.2 ммоль) этиленхлоргидрина. Реакционную смесь перемешивают на кипящей водяной бане в течение 8 ч и выдерживают 15 ч при -20 °С. Осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают и хроматографируют на колонке, элюируя продукт бензолом. Получают 0.85 г (48%) соединения 4.

Смешанные пробы соединений 2–4, полученных встречными синтетами, с соответствующими образцами, выделенными ранее, не дают депрессии температуры плавления.

Дигидрохлорид 6-(β -гидроксиэтил)амино-2-иминобензотиазолина (7). Кипятят 0.83 г (5 ммоль) 2,6-диаминобензотиазола в 2 мл этиленхлоргидрина в течение 3 ч. Реакционную смесь охлаждают и экстрагируют 3 мл эфира, а затем 2×3 мл метанола; в остатке получают 0.51 г (39%) продукта 7 с т. пл. 208–209 °С (из метанола).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р. Ф. Амбарцумова, *ЖОрХ*, **29**, 2320 (1993).
2. М. К. Махмудов, Р. Ф. Амбарцумова, Б. Ташходжаев, *ХТС*, 1273 (1996).
3. Р. Ф. Амбарцумова, *ХТС*, 981 (1999).
4. И. Е. Зильберман, В. А. Колесников, С. М. Данов, Р. Ф. Ефремов, Е. В. Пантина, *Журн. прикл. химии*, **58**, 2529 (1985).
5. Y. K. Landquist, *J. Chem. Soc. (C)*, 2212 (1967).
6. М. Иидзука, Т. Аракава, И. Ямамото, Пат. Япония 30110; *РЖХим*, 15Н169П (1972).
7. Я. В. Рашкес, Р. Ф. Амбарцумова, В. А. Сапрыкина, Н. К. Рожкова, *ЖОрХ*, **14**, 1980 (1978).
8. Л. Полинг, *Общая химия*, Мир, Москва, 1974, 180.
9. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, No. 12, S1 (1987).
10. Н. С. Дроздов, *ЖОХ*, **7**, 1668 (1937).

Институт химии растительных веществ
АН Республики Узбекистан,
Ташкент 700170
e-mail: shakhi@icps.org.uz

Поступило в редакцию 03.03.2000

^aИнститут элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова,
Москва 117813, Россия