

## 単体硫黄を用いたニトロベンゼン類とベンジルアミン類またはメチルヘテロアレン類の反応によるベンゾチアゾール誘導体の合成

(阪府大院工<sup>1</sup>・セイカ<sup>2</sup>) ○寺本 昌弘<sup>1,2</sup>・水野 卓巳<sup>2</sup>・井本 充隆<sup>2</sup>・竹田 元則<sup>2</sup>・野元 昭宏<sup>1</sup>・小川 昭弥<sup>1</sup>

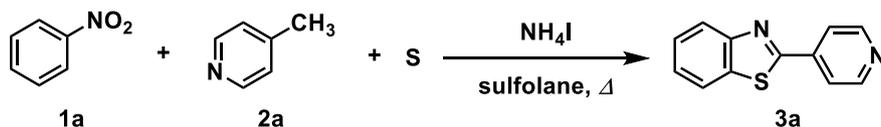
Sulfur-Mediated Synthesis of 2-Substituted Benzothiazoles from Nitrobenzenes and Benzylamines or Methylheteroarenes (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, <sup>2</sup>Seika Corporation) ○Masahiro Teramoto<sup>1,2</sup>, Takumi Mizuno<sup>2</sup>, Mitsutaka Imoto<sup>2</sup>, Motonori Takeda<sup>2</sup>, Akihiro Nomoto<sup>1</sup>, Akiya Ogawa<sup>1</sup>

Benzothiazoles are important building blocks for the synthesis of pharmaceuticals and agrochemicals. Conventionally, benzothiazoles have been synthesized by condensation of 2-aminobenzenethiol with aldehyde compounds. However, these methods need the prefunctionalized substrates. Herein, we report the transformation of nitrobenzenes, benzylamines or methylheteroarenes, and sulfur to afford 2-arylbenzothiazoles. The reaction of nitrobenzene (**1a**) with 4-methylpyridine (**2a**) and sulfur gave 2-(pyridin-4'-yl)benzo[*d*]thiazole (**3a**) in 63% yield. The reaction was also applicable to benzylamines when used instead of methylheteroarenes. The substrate scope for this reaction and a plausible mechanism are disclosed in this presentation.

**Keywords** : Benzothiazole, Nitrobenzene, Sulfur, Benzylamine, Methylheteroarene

ベンゾチアゾールは医薬品や農薬などを合成するためのビルディングブロックとして重要である。従来、2-アミノベンゼンチオールとアルデヒド等との縮合により合成されてきたが、基質の事前官能基化が必要という問題がある。今回我々は、ニトロベンゼン類とベンジルアミン類またはメチルヘテロアレン類を硫黄存在下で反応させることで、ベンゾチアゾール誘導体が合成可能なことを見出したので、以下に報告する。

ニトロベンゼン (**1a**) を基質として用い、4-メチルピリジン (**2a**) との反応を行ったところ、溶媒にスルホランを用い、NH<sub>4</sub>I を添加することで反応が促進され、2-(ピリジン-4'-イル)ベンゾ[*d*]チアゾール (**3a**) を収率 63% で得た (式 1)。本反応はメチルヘテロアレンの代わりにベンジルアミンを用いた場合にも適用可能であり、目的とするベンゾチアゾール誘導体を中程度から高収率で与えた。基質適用範囲と本反応の反応機構についても合わせて発表する。



1) Teramoto, M.; Imoto, M.; Takeda, M.; Mizuno, T.; Nomoto, A.; Ogawa, A. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 15213.