

2-Aminobenzotiyazolün Metal Kompleksleri ve Biyolojik Özellikleri Hakkında Literatür Çalışması

Halil İLKİMEN

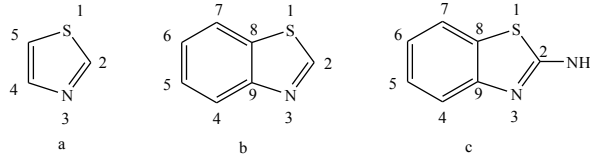
Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 43100, Kütahya
halil.ilkimen@dpu.edu.tr

Özet

2-Aminobenzotiyazol ve metal komplekslerinin antibakteriyel, antikanser, antifungal, anti-inflamatuar, antitümör ve karbonik anhidraz inhibisyonu gibi biyolojik özellikleri bilinmektedir. 2-Aminobenzotiyazollerin bazı geçiş metalleri ile $[MX_n]$ ($M = Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Ag, Ru, Pd, Bi, Tl, Re, W, Pt, Sn, Nb$ ve Sb ; $X = Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, NCO^-, Ac^-, CF_3COO^-, BF_4^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$ ve ClO_4^- ; $n = 1-5$) oluşturduğu komplekslerinin yapıları ve biyolojik özelliklerini anlatan çalışmalar literatürde gözlenmiştir.

Giriş

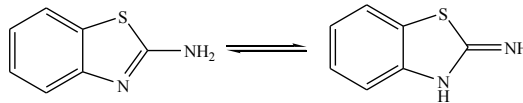
Benzotiyazol halkası, tiyazol halkasının 4. ve 5. konumlarından benzen halkası ile kaynaşmasından oluşan iki halkalı bir sistemdir ve aşağıda gösterildiği gibi numaralandırılır (Şekil 1).



Şekil 1. a. Tiyazol halkası, b. Benzotiyazol halkası, c. 2-Aminobenzotiyazol

2-Aminobenzotiyazollerin (abt) kimyasal özellikleri genel olarak tiyazol halkası ve amino grubu tarafından belirlenir. Bir amino grubun varlığı baziklik etkisiyle yeni özelliklerin gelişmesine yol açarak, tiyazol halkasının özelliklerini değiştirir. 2-Pozisyonuna bağlanmış olan amino grubunun bazikliğinde bir artış olur ve bu halka kapanmasını sağlar (Şekil 1 c) [1].

2-Aminobenzotiyazol yapısında imin-enamin tipi tautomerleşme görülmektedir (Şekil 2). Bu tautomeri, 2-aminobenzotiyazollerin yapılarının daha düşük kararlılığa sahip olmasını ve 2-aminobenzotiyazollerin elektrofille karşı daha fazla reaktif olmalarını açıklar.

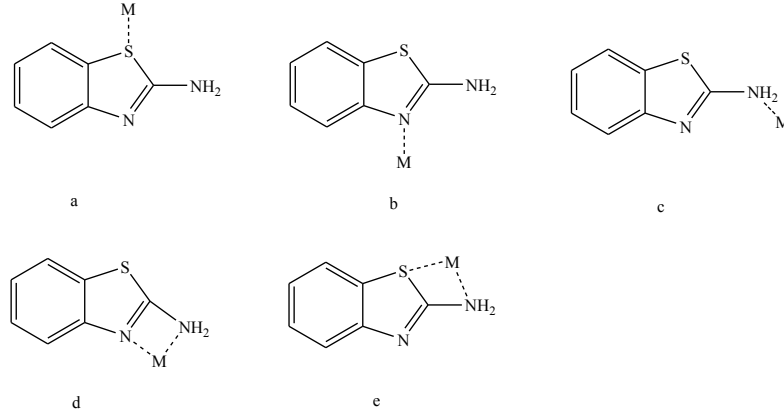


Şekil 2. 2-Aminobenzotiyazolün tautomerleşmesi

2-Aminobenzotiyazol ve türevlerinin genel olarak, ilaç keşfi uygulamaları, diyabet tedavilerin geliştirilmesi, epilepsi, amyotrofik lateral skleroz, analjezi, tüberküloz tedavisi ve virüs enfeksiyon uygulamaları vardır [2]. Örneğin; Venkatesh ve Pandeya, 2-aminobenzotiyazol, 2-amino-4-metoksibenzotiyazol, 2-amino-5-(klor veya nitro)benzotiyazol ve 2-amino-6-(klor; brom; nitro veya metoksi)benzotiyazollerin anti-inflamatuar

aktivitelerini belirlemişlerdir [3]. Chaitanya ve arkadaşları, 2-amino-(4 veya 5)-metilbenzotiyazol ve 2-amino-6-(klor; hidroksi; metil; nitro veya karboksi)benzotiyazollerin antibakteriyel (*Staphylococcus Aureus*, *Micrococcus Luteus*, *Escherichia Coli*, *Pseudomonas Aeruginosa*), antifungal ve anti-inflamatuar aktivite özelliklerini incelemişlerdir [4]. Himaja ve arkadaşları, 2-amino-6-(flor; klor; brom; nitro; metil; etil veya metoksi)benzotiyazollerin antelmintik aktivitesini gözlemişlerdir [5]. Malik ve arkadaşları ise, 2-amino-(4 veya 7)-nitrobenzotiyazol, 2-amino-4,6-dinitrobenzotiyazol ve 2-amino-6-(brom; nitro veya karboksi)benzotiyazollerin antifungal aktivitelerini bulmuşlardır [6].

Metal kompleks bileşiklerinde 2-aminobenzotiyazol Şekil 3’de gösterildiği gibi metale bağlanmaktadır [7].

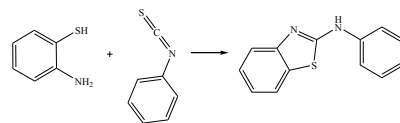


Şekil 3. 2-Aminobenzotiyazol türevlerinin metale bağlanma şekilleri

Aminobenzotiyazol metal kompleksleri biyolojik, klinik, analitik, ilaç [8-13] ile elektrokimyasal ve spektroskopik alanlarda uygulamaları vardır [14-16].

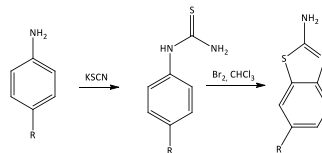
1. 2-AMINOBENZOTİYAZOLÜN SENTEZ YÖNTEMİ

2-Aminobenzotiyazoller ilk kez Hoffmann tarafından 2-aminotiyofenol ile fenilizotiyosiyanatın reaksiyonundan 2-anilinobenzotiyazolün halkalandırılmasıyla sentezlenmiştir (Şekil 4) [17].



Şekil 4. Hoffmann'ın 2-anilinobenzotiyazol sentezi

1900 yıllarında Hegerschoff çalışmalarında kloform ortamında ariltiyofenolün brom katalizörlüğünde halkalandırılması ile 2-aminobenzotiyazollerin sentezini bulmuştur (Şekil 5) [18,19]. Moleküler brom katalizörlüğünde yapılan bu reaksiyonlara “Hegerschoff reaksiyonu” denir.



Şekil 5. Hegerschoff'ın 2-aminobenzotiyazol reaksiyonu

2. 2-AMİNOBENZOTİYAZOLÜN METAL KOMPLEKSLERİ

Campbell ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolün Co(II) ve Ni(II) $\{M(abt)_2X_2$ ve $[Et_4N][M(abt)X_3]$, $M = Co, Ni$; $X = Cl, Br, I$ }[20]; Satyanarayana ve Mohapatra, Cu(II) $\{[Cu_2(Ac)_4(abt)_2]\}$ [21] ve Dash ve arkadaşları, Ag(I) $\{[Ag(abt)_2]X, [Ag(abt)_2X']\}$, $X = NO_3^-, ClO_4^-$ ve $X' = NCO^-, SCN^-$ }[22] komplekslerinin yapılarını iletkenlik, manyetik duyarlılık ve UV ile önermişlerdir.

Duff ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolün Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapılarını manyetik duyarlılık ve diğer spektroskopik teknikler ile açıklamışlardır [23].

Campbell ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolün Co(II) ve Ni(II) $\{M(abt)_2X_2$, $M = Co$, $X = Cl, Br, I, NCS$; $M = Ni$, $X = Br$; $[Et_4N][M(abt)X_3]$, $M = Co$, $X = Cl, Br, I$ ve $M = Ni$, $X = Cl, Br$ }[24]; Ouchi ve arkadaşları, Sn(II), Sn(IV) ve Sb(II) $\{[M^{n+}(abt)_mX_n]\}$, $M = Sn$, $X = Cl$ ve $M = Sb$, $X = Cl, Br$ }[25]; Surpina ve arkadaşları, Nb(V) $\{NbCl_{5-n}(abt)_n\}$, $n = 1-3$ (Surpina, et al., 1970) [26]; Giusti ve arkadaşları, Sb(III) ve Bi(III) $\{SbCl_{3-2n}(abt)_n, SbBr_{3-1.5n}(abt)_n, MX_{3-n}(abt)_n\}$, $M = Sb$, $X = I$ ve $M = Bi$, $X = Cl, Br, I$ }[27] ve Cu(II) ve Ag(I) $\{(abt)_2M_2X_2$, $M = Cu$, $X = I$; $M = Ag$, $X = Cl, I$; $(abt)MX$, $M = Cu$, $X = Cl, Br$; $M = Ag$, $X = Br$ ve $(abt)_3Cu_2(ClO_4)_2(abt)_2AgX$, $X = NO_3, ClO_4, BF_4, CF_3COO\}$ [28] ve Garnovskii ve arkadaşları, Cu(II) $\{Cu(OAc)_2(abt)$ ve $Cu(Ac)_2(abt)_2\}$ [29] komplekslerinin yapılarını IR spektrumu ile önermişlerdir.

Shoeb ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolün antimon komplekslerinin antischistomicidal özelliklerini [30] ve Joshi ve arkadaşları, Pd(II) kompleksinin spektrofotometrik özelliklerini incelemişlerdir [31].

Nardelli ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolün Sn(II) $\{[Sn(abt)NO_3]_n\}$ [32]; Harrison ve Molloy, difenilSn(II) $\{[Ph_2Sn(abt)Cl_2]\}$ [33]; Matschek ve arkadaşları, Co(II) $\{[CoCl_2(abt)_2]\}$ [34]; Lynch ve Duckhouse, Pt(II) $\{[PtCl_2(abt)_2].4DMF\}$ [35]; Maniukiewicz, Cu(II) $\{[Cu(abt)_2Cl_2]\}$ [36]; Batı ve arkadaşları, Co(II) $\{[Co(abt)_2(Ac)_2]\}$ [37] ve Co(II) $\{[CoCl_2(abt)_2]\}$ [38]; Ma ve arkadaşları, Zn(II) $\{[Zn(abt)_2(ac)_2]\}$ [39]; Kadirova ve arkadaşları, Co(II) ve Zn(II) $\{[Co(Ac)_2(abt)_2]$ ve $[ZnCl_2(abt)_2]\}$ [40]; Sun ve arkadaşları, Cu(II) $\{[Cu_2(abt)_2(ac)_4].2CH_3CH_2CH_2CH_2OH\}$ [41]; Strasser ve arkadaşları, Ag(I) $\{[Ag(abt)(NO_3)].aseton\}$ [42]; Suh ve arkadaşları, Zn(II) $\{[Zn(abt)_2(SCN)_2]\}$ [43]; Trzesowska-Kruszynska, Fe(III) $\{(Habt)_2[FeCl_4].Cl.H_2O$ ve $(Habt)_3[Fe(ox)_3].2H_2O\}$ [44]; Kefi ve arkadaşları, Zn(II) $\{(Habt)_2[ZnCl_4]\}$ [45] ve Kim, Zn(II) $\{[ZnCl_2(abt)_2].0.5CH_3CH_2OH\}$ [46] komplekslerinin yapılarını tek kristal X-ışını analizi ile karakterize etmişlerdir.

Malik ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolün Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Hg(II) [47]; Calu ve arkadaşları [48] ve Berdan ve Calu [49], Tl(III) $\{[TlX_3L_2]$, $X = Cl, Br\}$ komplekslerinin yapılarını manyetik duyarlılık özelliklerini incelemişlerdir.

Campbell ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolün Fe(III) komplekslerinin yapılarını $\{Fe(abt)(OH)X_2$, $Fe(abt)X_3$, $Fe(abt)_3X_3$, $Fe(abt)(NO_3)_3.2H_2O$ ve $Fe_2(abt)_2(SO_4).3.5H_2O$, $X = Cl, Br\}$ Mossbauer spektroskopisi, elektronik yansıma, IR ve manyetik duyarlılık ile aydınlatmışlardır [50].

Singh ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolün Ni(II) ile Zn(II) veya Cd(II) veya Hg(II) bir arada bulunduğu komplekslerin yapılarını $\{[NiM(NCS)_4.n(abt)]\}$, $M = Zn$, $n = 6$; $M = Cd$, $n = 4$; $M = Hg$, $n = 2$ UV, IR ve manyetik duyarlılık önermişlerdir [51].

Pelizzi ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolün organokalay(IV) $\{[Bu_2Sn(NO_3)_2(abt)]\}$, Bu: butil} [52]; Berdan, Tl(III) $\{[TlX_3(abt)_2]$, $X = Cl, Br\}$ [53]; Aly ve arkadaşları, Co(II), Ni(II) ve Cu(II) $\{[M(CX_3CO_2)_2(abt)_2]\}$, $M = Co, Ni, Cu$; $X_3 = F_3, Cl_3, HCl_2$ }[54] ve Tewari ve arkadaşları, Ag(I) $\{[Ag(abt)_2]NO_3\}$ [55] komplekslerinin yapılarını çeşitli spektroskopik çalışmalar ile açıklamışlardır.

Giusti ve Peyronel, 2-aminobenzotiyazolün Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin yapılarını $\{MX_2.2Habt, M = Zn, X = Cl, Br, I, NO_3; M = Cd, X = I$ ve $MX_2.Habt, M = Cd, X = Cl, Br, NO_3.3H_2O; M = Hg, X = Cl, Br, I; M(ClO_4)_2.1.5Habt [M = Zn(4H_2O), Hg], Cd(ClO_4)_2.3Habt.4H_2O$ ve $HgNO_3.(abt)\}$ IR, molar iletkenlik ve raman teknikleri ile aydınlatmışlardır [56].

Giusti ve arkadaşları, Cr(III) komplekslerinin yapılarını $\{CrCl_2(OH)(abt).H_2O, [CrCl_3(abt)_3].2H_2O, [CrCl_3(abt)_3].MeOH, [CrBr_3(abt)_2], [Cr_2(SO_4)_3(abt)_3].3H_2O$ ve $[Cr(NO_3)_3(abt)_3].3H_2O\}$ IR ve UV spektrumları ile önermişlerdir [57].

Rossi ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolün Re(I) $\{[Re(CO)_2(PPh_3)_2(abt)]\}$ [58] ve Baghlaflar ve arkadaşları, Ru(II) $\{[RuCl_2(CO)_2(abt)_2]\}$ [59] komplekslerinin yapılarını IR ve NMR spektrumları ile açıklamışlardır.

Vasilev ve Davarski, 2-aminobenzotiyazolün Zn(II) komplekslerinin yapılarını $\{ZnX_2.2(abt), X = Cl, Br, I\}$ IR ile önermişlerdir. Ayrıca herbisidal ve büyüme düzenleyici etkilerini incelemişler ve bu komplekslerin iyi aktivite gösterdiğini gözlemlemişlerdir [60].

Antolini ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolün Cu(II) kompleksinin yapısını $\{[(Habt)_2CuCl_4]\}$ tek kristal X-ışını, UV ve ESR ile karakterize etmişlerdir [61].

Baghlaç ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolün Ru(II) {[RuCl₂(CO)₂(abt)₂]} [62] ve Desseyne ve arkadaşları, Cu(II) {(Habt)₂CuCl₄} [63] komplekslerinin yapılarını elementel analiz, IR ve NMR spektrumları ile aydınlatmışlardır.

Maurya ve Mishra, 2-aminobenzotiyazolün Cr(I) {[Cr(NO)(CN)₂(abt)₂(H₂O)]} [64]; Maurya ve arkadaşları, W(IV) {[WO₂(NCS)₂(abt)₂]} [65] ve Ni(II) {[Ni(abt)₂(NCS)₂]} [66] komplekslerinin yapılarını elementel analiz, molar iletkenlik, UV, ESR, IR ve manyetik duyarlılık teknikleri ile aydınlatmışlardır.

Chen ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolün Ag(I) kompleksin yapısını {[Ag(abt)(NO₃)]} elementel analiz, IR, floresans ve tek kristal X-ışını analizleri ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca bileşiğin antibakteriyel aktivitesini incelemişlerdir [8]. Antibakteriyel aktivite test sonucu 2-aminobenzotiyazolün ve kompleks, Staphylococcus aureus, Escherichia coli, Candida albicans'a güçlü inhibisyon aktivitesine sahiptir.

Kadirova ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolün Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) [67]; ve Jongh ve arkadaşları, Cr(0) ve W(0) komplekslerin yapılarını IR, ¹H-NMR ve tek kristal X-ışını analizleri ile açıklamışlardır [68].

Song ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolün Co(II) ve Zn(II) komplekslerin yapılarını elementel analiz, termal analiz, IR ve tek kristal X-ışını analizi ile aydınlatmışlardır. Ayrıca bileşiklerin antibakteriyel aktivitesini incelemişlerdir [11]. Her iki kompleks de Staphylococcus aureus, Escherichia coli ve mayaya karşı güçlü antibakteriyel aktivite gözlenmiştir.

Wang ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolün Hg(II) komplekslerini {[Hg(abt)Cl₂]_n, [Hg(abt)₂(SCN)Cl] ve [Hg₂(abt)₂(SCN)₄]} hazırlamışlar ve bunların yapılarını elementel analiz, FT-IR ve tek kristal X-ışını analizleri ile açıklamışlardır. Ayrıca floresan özelliklerini incelemişlerdir [16].

Abdel-Hady, 2-aminobenzotiyazolün Cr(III) kompleksinin {[Cr(abt)₃(Cl)₃].2H₂O} kinetik oksitadif özelliklerini incelemiştir [69].

Yan ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazol Cd(II) ve Zn(II) {[Cd(abt)₂(Ac)₂] ve [Zn(abt)₂(Ac)₂]} komplekslerinin yapılarını elementel analiz, IR ve tek kristal X-ışını analizleri karakterize etmişlerdir [70].

İlkimen ve arkadaşları, 2-aminobenzotiyazolün Fe(III) [50], Co(II), Ni(II) ve Cu(II) [67] komplekslerinin bileşiklerin karbonik anhidraz (hCA I ve hCA II) izoenzimleri üzerindeki inhibisyon özelliklerini incelemişlerdir [71]. Komplekslerin, hCA I ve hCA II izoenzimleri karşı başlangıç maddelerinden daha iyi ancak, kontrol bileşiği olarak kullanılan asetazolamit bileşiğinden daha zayıf inhibisyon özelliği gösterdiği gözlenmiştir.

5. SONUÇ

2-Aminobenzotiyazol ve türevlerinin anti-bakteriyel, anti-kanser, anti-fungal, anti-inflamatuar, anti-helmintik, anti-ülser, anti-tümör ve karbonik anhidraz inhibisyonu gibi biyolojik özellikleri literatürde bilinmektedir. Bunların metal kompleksleride benzer özellikler gösterdiği ve göstereceği aşıkardır. Bu çalışmada günümüze kadar sentezlenen 2-aminobenzotiyazolün metal komplekslerinin çalışmaları incelenmiştir. 2-Aminobenzotiyazol metal iyonlarına N yada S yada NH₂ yada N ve NH₂ bölgelerinden bağlanmaktadır. Ayrıca bazı 2-aminobenzotiyazol komplekslerinde N atomu protonlanarak tamamlayıcı iyon şeklinde bulunmaktadır. Yapılan incelemeler sonucunda metal komplekslerin biyolojik özellikleri daha az çalışıldığı gözlenmiştir. Yapılan biyolojik çalışmalar da genellikle metal kompleksleri başlangıç maddelerinden daha iyi biyolojik özellik gösterdiği gözlenmiştir. Bu çalışma literatürdeki bu boşluğu dikkat çekmek ve bundan sonraki çalışmalara ışık tutmak için yapılmıştır. 2-Aminobenzotiyazol ile diğer metal iyonları ile metal kompleksleri ve biyolojik özelliklerin daha ayrıntılı bir şekilde çalışılması literatüre önemli bir katkı yapacaktır.

REFERANSLAR

- [1] Towns A. D. (1999). Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components Dyes Pigments, 42, 3-28.
- [2] Zhang-Gao L., Jian-Ping X., Huo-Yu R., Min Y. (2006). One-pot synthesis of 2-aminobenzothiazoles using a new reagent of [bmim]Br₃ in [bmim]BF₄ Journal of Heterocyclic Chemistry, 43, 1123–1124.

- [3] Venkatesh P., Pandeya S. N. (2009). Synthesis, characterisation and anti-inflammatory Activity of some 2-amino benzothiazole derivatives International Journal of ChemTech Research, 1(4), 1354-1358.
- [4] Chaitanya M. S., Nagendrappa G., Vaidya V. P. (2010). Synthesis, biological and pharmacological activities of 2-methyl-4Hpyrimido[2,1-b][1,3]benzothiazoles Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2(3), 206-213.
- [5] Himaja, M., Munirajasekhar, D., Mali, S.V. (2011). Synthesis and anthelmintic activity of 2-amino-6-substituted benzothiazoles. International Research J Pharmacy, 2(1), 114-117.
- [6] Malik J. K , Manvi F. V., Nanjwade B. K., Singh S. (2009). Synthesis and screening of some new 2-amino substituted benzothiazole derivatives for antifungal activity Drug Invention Today, 1(1), 32-34.
- [7] İlkimen, H. (2013) 2-Aminobenzotiyazol türevlerinin 2,6-pridindikarboksilik asit ile tuzlarının hazırlanması, bunların geçiş metal komplekslerinin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması ve kullanım alanlarının araştırılması Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye,.
- [8] Chen, Z. F., Zhang, M., Shi, S. M., Huang, L., Liang, H., Xu, Q., Yu K. B.. (2005). Synthesis, crystal structure and antibacterial activity of 2-aminobenzotiazole silver(I) nitrate. Yingyong Huaxue, 22(7), 730-733.
- [9] Fang G., Xu M., Zeng F., Wu S. (2010). β -Cyclodextrin as the vehicle for forming ratiometric mercury ion sensor usable in aqueous media, biological fluids and live cells Langmuir, 26, 17764-17771.
- [10] Marin A. J., Yubero N., Estes G., Moreno A., de las Mulas J. M., Morera L., Llanes D., Barbancho M., Garrido J. J. (2008). Molecular characterization and expression analysis of the gene coding for the porcine β_3 integrin subunit (CD61) Gene, 408, 9-17.
- [11] Song, S., Song, M., Zhang, H., Yang, L.. (2010). Crystal structure and antibacterial activity of 2-aminobenzothiazole complexes. Huaxue Yanjiu, 21(6), 21-25.
- [12] Zhao B., Duan L., Wen W., Zhao Y.Q., Bin-Sheng Y. (2011). Roles of Asp37 and Asp73 in the loop of N-terminal domain of ciliate *Uptotes octocarinatus* centrin Wuji Huaxue Xuebao, 27, 245-250.
- [13] Gandhi N., Diamond M. L., Meent V. D., Huijbregts M. A. J., Peijnenburg W. J. G. M., Guinee J. (2010). New method for calculating comparative toxicity potential of cationic metals in freshwater: application to copper, nickel, and zinc Environmental Science & Technology, 44(13), 5195-5201.
- [14] Hadjikakou S. K., Kubicki M. (2000). Synthesis, characterisation and study of mercury(II) chloride complexes with triphenylphosphine and heterocyclic thiones. The crystal structures of [(benzothiazole-2-thionato)(benzothiazole-2-thione) (bis-triphenyl phosphine)chloromercury(II)] and [$(\mu_2$ -dichloro) { (bis-pyrimidine-2-thionato) mercury(II) } { (bis-triphenylphosphine) mercury(II) }] at 100 K Polyhedron, 19, 2231-2236.
- [15] Chen X. Y., Femia F. J., Babich J. W., Zubieta J. (2001). Spectroscopic and structural studies of complexes of the fac-[Re(N \cap N)(CO) $_3$ L] $^{n+}$ type (N \cap N= 2-(2-pyridyl)benzothiazole; L= Cl, Br, CF $_3$ SO $_3^-$, CH $_3$ CN) Inorganica Chimica Acta, 314, 91-96.
- [16] Wang, E. C., Li, J., Li, Y. L., Yang, E. C., Zhao, X. J.. (2011). Three 2-Aminobenzothiazole-Based Mercury Complexes Tuned by Competitive Coordination Between the Coligands: Synthesis, Structures, and Fluorescent Properties. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 41(7), 791-797.
- [17] Hofmann A. W. (1887). Zur kenntniss des o-amidophenylmercaptans. Chemische Berichte, 20, 1788-1797.

- [18] Hegerschoff H. (1901). Einwirkung von halogenen auf thioharnstoffe *Chemische Berichte*, 34, 3130-3135.
- [19] Hegerschoff H. (1903). Einwirkung von brom auf aromatische thioharnstoffe *Chemische Berichte*, 36, 3121-3134.
- [20] Campbell, M. J. M., Card, D. W., Grzeskowiak, R., (1969). Cobalt(II) and nickel(II) halide complexes of 2-aminobenzothiazole. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 5(1), 39-43.
- [21] Satyanarayana, D., Mohapatra, B. K., (1975). Complexes of copper(II) acetate with nitrogen donors. *Indian Journal of Chemistry*, 13(2), 185-186.
- [22] Dash, R. N., Rao, D. V. R., (1974). Complexes of benzothiazole and 2-substituted benzothiazoles with silver(I). Coordination number 2 and 3. *Journal of the Indian Chemical Society*, 51(9), 787-789.
- [23] Duff, E. J., Hughes, M. N., Rutt, K. J., (1969). Complexes of thiazoles. II. Complexes of 2-amino-, 2-chloro-, and 2-methylbenzothiazole with cobalt(II), nickel(II), copper(II), and zinc(II) salts. *Journal of the Chemical Society [Section] A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 14, 2101-2105.
- [24] Campbell, M. J. M., Card, D. W., Grzeskowiak, R., Goldstein, M., (1970). Complexes of 2-aminobenzothiazole with cobalt(II) and nickel(II). *Journal of the Chemical Society [Section] A: Inorganic, Physical, Theoretical*, (4), 672-675.
- [25] Ouchi, A., Takeuchi, T., Taminaga, I., (1970). Syntheses and properties of the benzothiazole or benzimidazole derivative adducts of tin(II,IV) and antimony(III) halides. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 43(9), 2840-2844.
- [26] Surpina, L. V., Garnovskii, A. D., Kolodyazhnyi, Y. V., Osipov, O. A., (1971). Complexes of niobium pentachloride with azoles. *Zhurnal Obshchei Khimii*, 41(10), 2279-2283.
- [27] Giusti, A., Peyronel, G., Giliberti, E., (1982). Antimony(III) and bismuth(III) trihalide complexes of 2-aminobenzothiazole. *Polyhedron*, 1(7-8), 655-658.
- [28] Giusti, A., Peyronel, G., Giliberti, E., (1982). Copper(I) and silver(I) complexes of 2-aminobenzothiazole. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 38A(11), 1185-1187.
- [29] Garnovskii, D. A., Antsyshkina, A. S., Sadimenko, A. P., Porai-Koshits, M. A., Osipov, O. A., Garnovskii, A. D., (1987). Reasons for the decrease in primary amine-group stretching frequencies in the adducts of Lewis acid with 2-aminoheterocycles. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 296(5), 1119-11121.
- [30] Shoeb, H. A., Keira, M. A., Girgis, N. I., Henry, W., Mousa, A. H., (1970). Synthetic schistosomicides. Antimonyl benzothiazole derivatives. *Journal of the Egyptian Medical Association*, 53(2), 108-112.
- [31] Joshi, S. R., Srivastava, P. K., Tandon, S. N., (1973). Palladium(II) complexes of some thiazoles and benzothiazoles. 2-Hydroxy-4-methylthiazole as a selective reagent for spectrophotometric determination of palladium(II). *Indian Journal of Chemistry*, 11(6), 590-592.
- [32] Nardelli, M., Pelizzi, C., Pelizzi, G., (1975). Tin complexes containing the nitrate group. Crystal structure of polymeric (2-aminobenzothiazolato)nitratotin(II). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry*, (15), 1595-7.
- [33] Harrison, P. G., Molloy, K., (1978). Structural studies in main group chemistry. XXI. Complex formation between diphenyltin dichloride and benzthiazole and 2-aminobenzthiazole. *Journal of Organometallic Chemistry*, 152(1), 63-72.
- [34] Matschek, I., Davarska, G., Davarski, K., (1987). The structure of bis(2-aminobenzothiazole)dichlorocobalt(II). *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 180(1-4), 157-64.
- [35] Lynch, D. E., Duckhouse, H. L., (2001). trans-Bis(2-amino-6-nitro-1,3-benzothiazole-N)dichloroplatinum(II) tetrakis(N,N'-dimethylformamide) solvate and tetrakis(2-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole-N4)platinum(II)

- hexachloroplatinate(IV) bis(N,N'-dimethylformamide) solvate. *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, C57(9), 1036-1038,
- [36] Maniukiewicz, W.. (2004). trans-Bis(2-amino-1,3-benzothiazole-κN3)dichlorocopper(II). *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, E60(3), m340-m341.
- [37] Bati, H., Saracoglu, H., Caliskan, N., Soylu, S., Diacetatobis(2-aminobenzothiazole-κN)cobalt(II). *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, C61(7), m342-m343. (2005).
- [38] Bati, H., Yukseketepe, C., Caliskan, N., Buyukgungor, O., (2006). Bis(2-aminobenzothiazole-κN)dichlorocobalt(II). *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, E62(9), m2313-m2315.
- [39] Ma, W., Qian, B., Cheng, Q., Wang, J., Xu, X., Lu, L., Yang, X., Wang, X., Song, H., (2006). Synthesis, crystal structure and spectral characterization of the complex $[Zn(CH_3COO)_2(C_7H_6N_2S)_2]$. *Rengong Jingti Xuebao*, 35(5), 1061-1065.
- [40] Kadirova, S. A., Tursunova, M. R., Ishankhodzhaeva, M. M., Parpiev, N. A., Karimov, Z., Tozhiboiev, A., Tashkhodzhaev, B., (2007). Synthesis and structure of complexes of Co(II) acetate and Zn(II) chloride with 2-aminobenzothiazole. *Russian Journal of General Chemistry*, 77(10), 1807-1810.
- [41] Sun, Y. F., Lu Jing, R., Zheng, Z. B., (2007). Tetra-μ-acetato-κ8O:O'-bis[(2-amino-1,3-benzothiazole-κN)copper(II)] butanol disolvate. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, E63(7), m1881-m1881.
- [42] Strasser, C. E., de Jongh, L. A., Cronje, S., Raubenheimer, H. G., (2009). Bis(1,3-benzothiazol-2-amine-κN3)silver(I) nitrate acetone solvate. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, E65(3), m265-m266, m265/1-m265/10.
- [43] Suh, S. W., Kim, C. H., Kim, I. H., (2009). Bis(2-aminobenzothiazole-κN1)bis(thiocyanato-κN)zinc(II). *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, E65(9), m1054, Sm1054/1-Sm1054/9.
- [44] Trzesowska-Kruszynska, A., (2011). Iron(III) complexes with 2-aminobenzothiazole: compounds governed by non-covalent interactions. *Journal of Coordination Chemistry*, 64(4), 663-678.
- [45] Kefi, R., Jeanneau, E., Lefebvre, F., Ben Nasr, C., (2011). Bis(2-amino-1,3-benzothiazol-3-ium) tetrachloridozincate(II). *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, E67(6), m654-m655.
- [46] Kim, Y. I., (2012). Bis(2-amino-1,3-benzothiazole-κN)dichloridozinc(II) ethanol hemisolvate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 68(2), m178-m179.
- [47] Malik, W. U., Sharma, K. D., Sharma, R. D., Upadhyaya, J. S., (1977). Complexes of cobalt(II), copper(II), cadmium(II) and mercury(II) with 2-amino-, 2-amino-4-chloro- and 2-amino-4-methylbenzothiazoles. *Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical*, 15(2), 152-153.
- [48] Calu, N., Berdan, I., Cascaval, A., (1980). Electric dipole moments of some thallium(III) complex compounds. *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi, Sectia 2: Chimie si Inginerie Chimica*, 26(3-4), 41-44.
- [49] Berdan, I., Calu, N., (1981). Complex compounds of thallium(III) with heterocyclic organic ligands. II. UV and visible absorption spectra. *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi, Sectia 2: Chimie si Inginerie Chimica*, 27(1-2), 9-14.
- [50] Campbell, M. J. M., Grzeskowiak, R., Juneja, G. S., (1978). Some iron(III) complexes of 2-aminobenzothiazole. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 40(6), 1247-1249.
- [51] Singh, P. P., Pathak L. P., Srivastava, S. K., (1980). Application of quantitative values of softness on the elucidation of structure of bimetallic complexes. II. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 42(4), 533-539.
- [52] Pelizzi, C., Pelizzi, G., Tarasconi, P., (1980). Synthesis and reactivity of organotin(IV) nitrates with heterocyclic systems. *Inorganica Chimica Acta*, 40(2), 183-186.

- [53] Berdan, I., (1980). Complex combinations of thallium(III) with organic heterocyclic ligands. I. Synthesis and some properties. *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi, Sectia 2: Chimie si Inginerie Chimica*, 26(3-4), 21-26.
- [54] Aly, A. A. M., El-Meligy, M. S., Zidan, A. S., El-Shabasy, M., (1990). Thiazoles as complexing agents towards transition metal haloacetates: spectral, magnetic and thermal properties. *Anales de Quimica*, 86(1), 19-23.
- [55] Tewari, S. P, Tripathi, P., Sinha, A. I. P., (1991). Silver(I) complexes of 2-thiazolamine and 2-benzothiazolamines. *Asian Journal of Chemistry*, 3(2), 124-127.
- [56] Giusti, A., Peyronel, G., (1982). Zinc(II), cadmium(II), and mercury(II) complexes of 2-aminobenzothiazole. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 38A(9), 975-979.
- [57] Giusti, A., Giliberti, E., Peyronel, G., (1984). Chromium(III) complexes of 2-aminobenzothiazole. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 40A(3), 275-277.
- [58] Rossi, R., Duatti, A., Magon, L., Marchi, A., Medici, A., Fogagnolo, M., Casellato, U., Graziani, R., (1985). Synthesis, reactivity and x-ray crystal structures of mixed thiazolato- or carboxylatocarbonyl(phosphine)rhenium(I) complexes. *Transition Metal Chemistry (Dordrecht, Netherlands)*, 10(11), 413-416.
- [59] Baghlaf, A. O., Banaser, K., Hashem, H. Y., Bishry, A. A., Ishaq, M., (1994). Synthesis and spectroscopic studies on some ruthenium(II) complexes. *Qatar University Science Journal*, 14(Spec. Issue), 75-79.
- [60] Vasilev, G., Davarski, K., (1985). Synthesis, chemical structure and biological activity of some zinc complexes of aminothiazole and aminobenzothiazoles. *Doklady Bolgarskoi Akademii Nauk*, 38(8), 1057-1060.
- [61] Antolini, L., Benedetti, A., Fabretti, A. C., Giusti, A., (1988). Crystal structure and electronic and EPR spectra of a compound containing a symmetric square-planar tetrachlorocuprate(2-) ion. *Inorganic Chemistry*, 27(12), 2192-2194.
- [62] Baghlaf, A. O., Ishaq, M., Rahman, S. A., Al-Tahir, A. B., Zaidan, A., Kabli, R. A., (1988). Synthesis and characterization of dichlorodicarbonylruthenium(II) complexes of naphthisoxazole and other donor ligands. *Polyhedron*, 7(3), 219-221.
- [63] Desseyn, H. O., Sloommaekers, B., Perlepes, S. P., Fabretti, A. C., (1989). The vibrational spectra and force constants of the planar tetrachlorocuprate(2-) ion in bis(2-aminobenzothiazolium) tetrachlorocuprate(II). *Inorganica Chimica Acta*, 156(1), 113-117.
- [64] Maurya, R. C., Mishra, D. D., (1990). Synthesis and physicochemical studies of some mixed-ligand cyanonitrosyl {CrNO}₅ hetero complexes of chromium(I) involving benzothiazole and related ligands. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 20(7), 865-874.
- [65] Maurya, R. C., Verma, R., Shukla, B., (1999). Coordination chemistry of dioxotungsten(VI): synthesis and characterization of some isothiocyanato complexes of dioxotungsten(VI) with biologically active chelating molecules. *Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Bio-inorganic, Physical, Theoretical & Analytical Chemistry*, 38A(7), 730-735.
- [66] Maurya, R. C., Sharma, P., Sutradhar, D., (2003). Metal thiocyanato complexes: Synthesis, magnetic, and spectral studies of some mixed-ligand thiocyanato complexes of nickel(II) involving benzothiazole and benzimidazole derivatives. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33(3), 387-401.

- [67] Kadirova, S. A., Parpiev, N. A., Tashkhodzhaev, B., (2008). Synthesis and spectroscopic and x-ray diffraction studies of complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) chlorides with benzothiazole derivatives. *Ozbekiston Kimyo Jurnalı*, (1), 3-9.
- [68] Jongh, L. A., Strasser, C. E., Raubenheimer, H. G., Cronje, S., (2009). Imine coordinated 2-aminoazole complexes of (CO)₅Cr(0) and (CO)₅W(0), verification by structural characterisation. *Polyhedron*, 28(16), 3635-3641.
- [69] Abdel-Hady, A. E. M., (2014). Inner-sphere oxidation of 2-aminobenzothiazole chromium(III) complex by periodate. Evidence for the inhibiting effect of copper(II) and iron(II) ions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(15), 6268-6273.
- [70] Yan, X., Fan, Y., Bi, C., Zhang, X., Zuo, J., Zhang, P., Zhang, Z., (2014). Synthesis, crystal structure, and theoretical calculation of the Cd(II) complex with 2-aminobenzothiazole. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 44(4), 603-610.
- [71] İlkimen, H., Yenikaya, C., Sarı, M., Bülbül, M., Tunca, E., Dal, H., (2014). Synthesis and characterization of a proton transfer salt between 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 2-aminobenzothiazole, and its complexes and their inhibition studies on carbonic anhydrase isoenzymes. *Journal of Enzyme Inhibition Medicinal Chemistry*, 29(3), 353-361.