

M. Jančevska, B. Podolešov und Lj. Fukarova

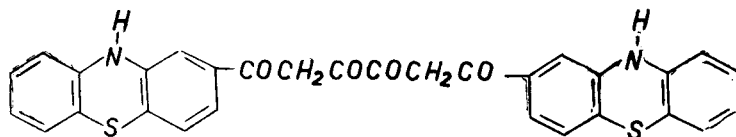
ÜBER DIE SYNTHESE EINIGER PHENTHIAZIN-DERIVATE

(Примено на 14. VI. 1968 г.)

Anschliessend an unsere Untersuchungen über Polyoxoverbindungen und ihre Eigenschaften ^(1,2) berichten wir in diese Arbeit über die Synthese einiger Phenthiazinderivate.

Die Synthese von den unten beschriebenen Verbindungen wurde nach Claisen ⁽³⁾ durch die Acylierung von 2-Acetylphenthiazin ^(4,5) mit Diäthylloxalat in Gegenwart von Natriumäthylat in absol. Ather durchgeführt.

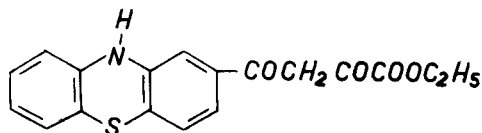
Zuerst wurde die Acylierung im Verhältnis 2:1 durchgeführt, wobei 1,6-Di-(2-Phenthiazyl)-1,3,6-Hexantetron (I) in Form von gelben Nadeln mit Schmp. 169—170°C erhalten wurde.



I

Das Tetraketon wurde durch Chinoxalinderivat (hellbraune Nadeln, Schmp. 241—242°C.) identifiziert.

Durch die Acylierung von 2-Acetylphenthiazin mit Diäthylloxalat im Verhältnis 1:1 in Gegenwart von Natriumäthylat wurde 4-(2-Phenthiazyl)-2,4-diketo-buttersäureäthylester (II) in Form dunkelroter Nadeln mit Schmp. 145—146°C. hergestellt.



II

EXPERIMENTELLER TEIL

1,6-Di-(2-Phenthiazyl)-1, 3, 4, 6-Hexantetron

In einem 200 ml. Rundkolben, versehen mit Rückflusskühler und Calciumchloridrohr, wurde zuerst Natriumäthylat in absol. Äther aus 0,46 g. (0,02 Mol) Natrium und 0,92 Mol) absol. Athanol dargestellt.

Zu dem entstandenen Natriumäthylat wurde dann eine Mischung von 4,84 g. (0,02 Mol) 2-Acetyl-Phenthiazin und 1,46 g. (0,01 Mol) Diäthyloxalat in absol. Äther zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde drei Tage stehen gelassen und von Zeit zu Zeit gerührt.

Das entstandene dunkelbraune Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die erhaltene Natriumverbindung wurde dann mit eisgekühlter HCL (1:1) behandelt.

Man erhält 4,5 g. (86,66%) rohen Tetraketon mit Schmp. 156—160°C. Nach der Umkristallisierung aus Athanol erhält man gelbe Nadeln mit Schmp. 169—170°C.

Analyse: $C_{30}H_{20}N_2O_4S_2$ (536,64)

Ber. C 67,22 H 3,77 N 5,21%

Gef. C 67,30 H 3,55 N 5,28%

Chinoxalinderivat des 1,6-Di-(2-Phenthiazyl)-1, 3, 4, 6-Hexantetron

Das Chinoxalinderivat wurde durch einstündiges Erwärmen von äquimolekularen Mengen 1,6-Di-(2-Phenthiazyl)-1,3,4,6-Hexantetron und O-Phenilendiamin in Athanol hergestellt.

Nach der Umkristallisierung des ausgeschiedenen Niederschlages aus Athanol erhält man das Chinoxalinderivat in Form von hellbraunen Prismen mit Schmp. 241—242°C.

Analyse: $C_{36}H_{24}N_4O_2S_2$ (608,72)

Ber. C 71,11 H 3,98 N 9,30%

Gef. C 70,97 H 4,12 N 9,40%

4-(2-Phenthiazyl)-2,4-diketobuttersäureäthylester

Zu dem Natriumäthylat, dargestellt aus 0,46 g. (0,02 Mol) Natrium und 0,92 g. (0,02 Mol) absol. Äthanol in absol. Äther, wurde ein Gemisch aus 4,84 g. (0,02 Mol) 2-Acetylphenthiazin und 2,92 g. (0,02 Mol) Diäthyloxalat in absol. Äther zugegeben. Nach dreitägigem Stehen des Reaktionsgemisches wurde die ausgeschiedene dunkelbraune Natrium-Verbindung abfiltriert, mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Natrium-Verbindung wurde dann mit Salzsäure (1:1) behandelt.

Das ausgeschiedene dunkelrote Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Man bekommt 5 g. (73,34%) des Rohproduktes. Nach der Umkristallisierung aus Äthanol bekommt man dunkelrote Nadeln mit Schmp 154—146°C.

Analyse: $C_{18}H_{15}NO_4S$ (341,39)

Ber. C 63,35 H 4,43 N 4,13%

Gef. C 63,58 H 4,47 N 4,25%

Хемијски институт
Природно-математички факултет
Скопје

LITERATURA

1. J. Jančulev und M. Jančevska: Bulletin scientifique — Tome 6, No 1 (1961) 1.
2. J. Jančulev und B. Podolešov, Glasnik hemiskog društva — Beograd vol. 27 (1962) 415.
3. C. Beyer und L. Claisen: Ber. 20 (1887) 2078.
4. R. Baltzly, M. Harfenist und F. Webb, J. Am. Chem. Soc. 68 (1966) 2676.
5. G. Gorlachun N. Dykhanov: Med. Prom. SSSR 13, No 4, 35—40 (1959).

M. Jančevska, B. Podolešov и Љ. Фукарова

СИНТЕЗА НА НЕКОИ ФЕНОТИАЗИНСКИ ДЕРИВАТИ

ИЗВОД

Преку ацилирање на 2-ацетилфенотиазин со диетилоксалат во присуство на натриев етилат според Claisen добиени се:

1,6-Di-(2-фентиазил)-1, 3, 4, 6-хексантетрон (I) и 4-(2-фентиазил)-2, 4-дикетомаслена киселина етилестер (II).