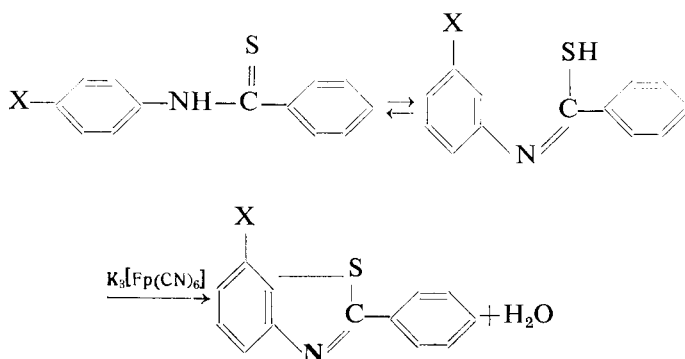


*M. Jančevska, V. Prisaganec*

### LES PRODUITS D'OXIDATION ET D'ACÉTYLISATION DE CERTAINS THIOAMIDES

Pour suivre des essais dans le domain de thioamides on a examiné des certaines propriétés de p-iode thiobenzanilides <sup>(1,2)</sup>. On a constaté que: en appliquant le methode déjà connu de Jacobson ( ), c'est-à-dire, en agissant avec une solution alcaline aqueuse de ferri cyanide du potassium sur les thioamides de p-brome et p-iode benzanilides on obtient des benz thiazoles correspondants. La conséquence d'oxidation (dehydrogenisation) des formes alcalines des thioamides est cyclisation. On peut bien voir cela du shéma suivant:

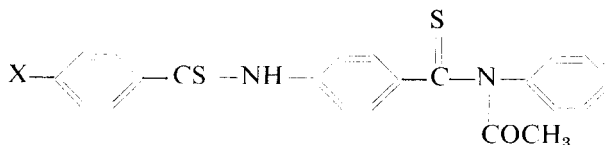


où x = brome et iode

Des benz thiazoles obtenus représentent des substances incolores sous forme cristalline: 4-brome-2-(2-phénil)-benzthiazol avec point de fusion de 145-146°C et 4-iode-2-(2-phénil)-benzthiazol avec point de fusion 150-151°C.

Par l'acétylisation de p-brome et p-iode thiobenzanilides avec anhydride de l'acide acétique en pyridin, on obtient des N-acétyl thioderivates correspo-

ndants: N-acétil-4-brome-thiobenzanilide avec point de fusion de 89-90°C et N-acétil-4-iode-thiobenzanilide avec point de fusion de 93-94°C.



où x = brome et iode

Comme première phase de la réaction est l'obtention des anilides d'après le méthode de Schotten-Baumann, à laquelle on aide de  $P_2S_5$  d'après le méthode de Klingsberg et Papa <sup>(3)</sup> pour obtenir les thioamides correspondants. Sur les thioamides bien propres on effectue l'oxydation et l'acetylisation.

### Partie expérimentale

Les points de fusion ne sont pas corrigés.

#### I p-brome-benzanilide <sup>(1,2)</sup>

Dans un récipient en verre avec trois orifices, muni d'un agitateur mécanique réfrigérateur et entenoire de séparation, on met 8,9 gr (0,05 mol) p-brome-aniline <sup>(4)</sup> et 50 ml 6% solution aqueuse de NaOH on fait refroidir la solution alcaline et en agitant pendant 20 minutes on ajoute 6,5 gr benzoil chlorure fraîchement redistillé. On le fait agiter encore 30 minutes. On laisse le mélange reposer pendant 1 h. Le produit cristalin ainsi obtenu est filtré, lavé avec de l'eau et séché à l'air. On, obtient 15,25 gr (99,6%) de produit brut avec le point de fusion de 198-200°C <sup>(2)</sup>. Avec une précristalisation d'éthanol on obtient des petites prismes incolores avec le point de fusion de 202-203°C.

#### II p-iode-benzanilide <sup>(1,2)</sup>

On fait dissoudre 10,95 gr (0,05 mol) p-iode-aniline <sup>(5)</sup> en 50 ml 6% solution aqueuse de NaOH et le faisant agiter et refroidir continuellement pendant 30 minutes en ajoutant 8 gr (0,055 mol) benzoil chlorure. Le procédé est le même comme dans le cas de p-brome-benzanilide On obtient 14,5 gr (89,75%) de produit brut avec le point de fusion de 209-213°C. Par une précristalisation d'éthanol on obtient des petits incolores prismes avec le point de fusion de 215-216°C.

#### III p-brome-thiobenzanilide <sup>(1,2)</sup>

Dans un récipient en verre au fond rond, muni d'un condenseur de retour, on met 1,72 gr (0,01 mol) p-brome-benzanilide et 10 ml pyridine sèche. On le fait chauffer doucement jusqu'au moment quand tout le p-brome-benzanilide est bien dissout. Après le refroidissement on ajoute 2,2 gr (0,01 mol)  $P_2S_5$  et le fait chauffer sur un bain d'huile à température de 130°C pendant 45 minutes. La couleur de la masse de réaction de jaune passe en rouge et à la fin en rouge

foncé. Après on le fait verser en l'eau et on le laisse pendant la nuit à la température ambiante. Le produit séparé cristalin jaune est filtré, avec de l'eau et séché à l'air. On a obtenu 1,79 gr (98,3%) de produit brut avec le point de fusion de 148-149°C. On le fait récrystalliser d'éthanol. Il représente des petites aiguilles jaunes avec le point de fusion de 155-156°C.

#### IV p-iode-thiobenzanilide <sup>(1,2)</sup>

On fait chauffer 3,23 gr. (0,01 mol) p-iode-benzanilide et 10 ml pyridine sec jusqu'au moment que toute la p-iode-benzanilide soit dissoute. Après le refroidissement on ajoute 2,2 gr (0,01 mol) P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> et le fait chauffer au bain d'huile à la température de 130°C pendant 45 minutes, en agitant de temps en temps. La masse de réaction rouge foncé est versée dans l'eau, est laissée la nuit à la température ambiante. Le produit jaune séparé qui est cristalin est filtré, lavé par de l'eau et séché à l'air. On obtient 3,20 gr (94,4%) de produit brut avec le point de fusion de 144-147°C. Par une récrystallisation d'éthanol donne des petites plaques jaunes avec le point de fusion de 150-151°C.

#### V 4-brome-2-(2'-phenil)-benzthiazol

On fait chauffer un mélange de 2,9 gr, (0,01 mol) p-brome-thiobenzanilide et 150 ml 10% solution aqueuse de NaOH à la température de 50°C jusqu'au moment que toute la p-brome-thiobenzanilide soit dissoute. On fait ajouter en portions 50 ml 20% solution de ferricyanure de potassium. Le produit brut ainsi obtenu est filtré, dissous en HCl concentré et déposé de 500 ml l'eau. Le produit séparé est filtré. On obtient 2,80 gr (96,55%) de produit brut avec le point de fusion de 135-138°C. Par une récrystallisation d'éthanol donne des petits prismes incolores avec le point de fusion de 145-146°C.

Analyse

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>NSBr (290, 194)

Calculé: C 53,84, H 2,78, N 4,83%

Trouvé: C 53,73, H 2,90, N 4,78%

#### VI 4-iode-2-(2'-phenil)-benzthiazol

On fait chauffer 3,39 gr (0,01 mol) p-iode-thiobenzanilide et 100 ml 10% NaOH à la température de 50°C jusqu'au moment que toute la p-iode-thiobenzanilide soit dissoute. On ajoute 66 ml 20% solution de ferricyanure de potassium. Le produit ainsi obtenu qui est cristalin incolore est filtré, est dissous en HCl concentré et déposé de 500 ml de l'eau. On obtient 3,00 gr (89,02%) de produits brut. Par une récrystallisation d'éthanol donne des petits prismes incolores avec le point de fusion de 150-151°C,

## Analyse

 $C_{13}H_8NSJ$  (337, 181)

Calculé: C 46,33, H 2,39, N 4,16%

Trouvé: C 46,19, H 2,42, N 4,18%

**VII N-acétil-4-brome-thiobenzanilide**

On fait dissoudre 2,92 gr (0,01 mol) p-brome-thiobenzanilide en 8 ml pyridine sec et on ajoute 8 gr anhydride de l'acide acétique. On laisse pendant la nuit cette masse de réaction qui est rouge à la température ambiante. En versant dans l'eau glacée on obtient un produit cristalin orange, qui est après filtré, lavé par de l'eau acidifiée avec HCl, et après par de l'eau et est séché à l'air. On obtient 3,05 gr (91,26%) de produit brut avec le point de fusion de 85-86°C. Par une récrystallisation d'éthanol on obtient des petites prismes oranges avec le point de fusion 89-90°C.

## Analyse

 $C_{15}H_{12}NOSBr$  (334, 251)

Calculé: C 53,62, H 3,60, N 4,17%

Trouvé: C 53,61, H 3,74, N 4,44%

**VIII N-acétil-4-iode-thiobenzanilide**

On fait dissoudre 3,35 gr (0,01 mol) p-iode-thiobenzanilide en 10 ml pyridine sèche et on ajoute 10 gr d'anhydride de l'acide acétique. Le mélange de réaction est laissé pendant la nuit à la température ambiante. En le faisant verser dans l'eau glacée un produit cristalin orange est séparé. On obtient 3,5 gr (91,82%) de produit brut avec le point de fusion de 90-91°C. Par une récrystallisation d'éthanol on obtient des petits prismes oranges avec le point de fusion de 93-94°C.

## Analyse

 $C_{15}H_{12}NOSJ$  (318, 245)

Calculé: C 47,04, H 3,16, N 3,66%

Trouvé: C 46,99, H 3,20, N 3,53%

*М. Јанчевска и В. Присајанец*

## ПРОДУКТИ НА ОКСИДАЦИЈА И АЦЕТИЛИРАЊЕ НА НЕКОИ ХАЛОГЕНТИОАНИЛИДИ

### ИЗВОД

При дејството на водено алкален раствор од калиев ферицианид на п-бромтиобензанилид и п-јодтиобензанилид се добиваат соодветни бензтиоазоли, 4-бром-2-(2'-фенил)-бензтиазол, безбојни призмичи со т. т. 145-146°C, и 4-јод-2-(2'-фенил)-бензтиазол, безбојни призмичи со т. т. 150°-151°C.

Со ацетилирање на п-бромтиобензанилид и п-јодтиобензанилид со анхидрид на оцетна киселина се добиваат соодветни Н-ацетил тиодеривати. Н-ацетил-4-бромтиобензанилид, оранжови призми со т. т. 89-90°C, и Н-ацетил-4-јодтиобензанилид, оранжови призми со т. т. 93-94°C.

Природно-математички факултет  
Хемиски институт  
Скопје

### BIBLIOGRAPHIE

1. V. Hahn, Ž. Stojanac, O. Ščedrov, N. Pravdić — Sladović, S. Tomašić et D. Emer  
Croat. Chem. Acta 29 (1957) 319
2. Ž. Stojanac et V. Hahn, Croat. Chem. Acta, 34 (1962) 237
3. E. Klingsberg et D. Papa, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 4988
4. L. Raiford, R. Taft, H. Lankelma, J. Am. Chem. Soc. 46 (1924) 2052
5. Militzer, Smith et Evans, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 436