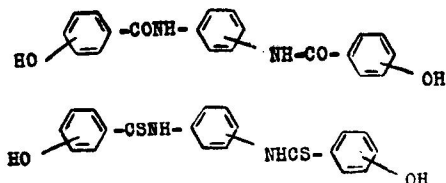


V. Prisaganec und M. Jančevsha

DARSTELLUNG EINIGER N, N-DI(HYDROXY THIOBENZOYL) PHENYLEN DIAMINE

Es wird ein Verfahren zur Schwefelung des N, N-di(Hydroxy benzoyl)-phenylen diamine I mit Phosphorpentasulfid beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht sein, ob die Diamine I, die zwei freie Hydroxylgruppe enthalten, mit Phosphorpentasulfid geschwefelt können. Unter Nutzung der früheren Methode¹⁻⁴ kann nicht das Amin I mit Erfolg zu dem Thioamid II geschwefelt werden. In mehreren Fällen bekommt man ölig undefinierter Produkt. Nach zahlreichen Versuchen wurde festgestellt, dass bei Diamine, die zwei freie Hydroxylgruppe enthalten, die Schwefelung mit Phosphorpentasulfid allgemein gut durchführbar ist, nach der vorherigen Blockierung der freien Hydroxylgruppe. In diesen Fällen wurde die Blockierung der Hydroxylgruppe mit Carbomethoxy, Acetyl, Carboethoxy und Carbobenzoxygruppe durchgeführt. Nach zahlreichen Versuchen wurde festgestellt, dass die Acetylgruppe wirksamer als andere Gruppe ist und dass sie nach der Schwefelung (Tabelle II) schon durch Erwärmen mit verdünnter wässriger Natronlauge ohne Schädigung der Thioamidgruppe abgespalten werden konnte. In dieser Weise konnte eine Reihe von N, N-di(Hydroxy thiobenzoyl)-phenylen diaminen (Tabelle III) erfolgreich dargestellt werden.



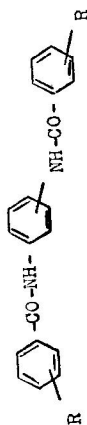
Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte (Schmp.) sind nicht korrigiert

N, N-DI(ACETOXY BENZOYL)-PHENYLEN DIAMINE I-IX

In eine Lösung von o(m,p)-Phenylendiamin in Pyridin wurde im Laufe von 40—60 Minuten unter Schütteln und Kühlen frisch destilliertes o(m,p)-

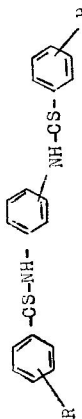
Tabelle I — N, N-di (Acetohy benzoyl)-phenylen diamine



No	R	Ausbeute %	Farbe Kristallform	Schmp. °C	Summen formel	Anal. % C	Ber. Gef. % H	% N
I	o-OCOCH ₃	91	gelbe Nadeln	153—154	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₆	66,72	4,66	5,40
II	o-OCOCH ₃	90	drappe Platten	193—194	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₆	66,72	4,66	5,35
III	o-OCOCH ₃	87	hellgelbe Platten	188—189	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₆	66,81	4,65	5,40
IV	m-OCOCH ₃	88	gelbbraune Platten	192—193	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₆	66,72	4,66	5,41
V	m-OCOCH ₃	88	farblose Nadeln	205—206	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₆	66,72	4,99	5,38
VI	m-OCOCH ₃	91	farblose Nadeln	229—230	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₆	66,70	4,66	5,40
VII	p-OCOCH ₃	95	farblose Nadeln	89—90	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₆	66,52	4,48	5,23
VIII	p-OCOCH ₃	93	graue Nadeln	166—167	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₆	66,72	4,66	5,40
IX	p-OCOCH ₃	95	rosige Nadeln	265—266	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₆	66,19	5,02	5,60
						66,72	4,66	5,40
						66,70	4,55	4,25

Tabelle II

N, N-di (Acetoxy thiobenzoyl)-phenylen diamine



No	R	Ausbeute 7%	Farbe Kristallform	Schmp. °C	Summen formel	Anal. %C	Ber. Gef. %H	%N
X	o-OCOCH ₃	79	gelbe Platten	119—120	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂	62,12 62,45 62,12	4,35 4,49 4,35	6,04 6,16 6,04
XI	o-OCOCH ₃	78	gelbbraune Platten	185—186	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂	62,12	4,35	6,04
XII	o-OCOCH ₃	80	rotlichbraune Nadeln	219—220	C ₂₁ H ₂₁ N ₂ O ₄ S ₂	62,55 62,12 62,35	4,31 4,35 4,60	6,23 6,04 6,06
XIII	m-OCOCH ₃	81	dunkelgelbe Platten	81—82	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂	62,12	4,35	6,04
XIV	m-OCOCH ₃	84	grüngelbe Nadeln	139—140	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂	62,15 62,12 62,44	4,39 4,35 4,49	6,19 6,04 6,00
XV	m-OCOCH ₃	84	gelbe Nadeln	255—256	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂	62,12 62,44 62,12	4,35 4,50 4,35	6,04 5,96 6,04
XVI	p-OCOCH ₃	89	gelbe Nadeln	211—212	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂	62,38	4,21	6,48
XVII	p-OCOCH ₃	91	dunkelgelbe Nadeln	239—240	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂	62,12 62,19 62,12	4,35 5,56 4,35	6,04 6,20 6,04
XVIII	p-OCOCH ₃	94	gelbe Platten	240—241	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂	62,43	4,30	6,29

Tabelle III
 N, N-di (Hydroxy thiobenzoyl)-phenylen dimin



No	R		Ausbeute %	Farbe	Kristallform	Schmp. °C	Summenformel	Anal. %C	Ber. %H	Gef. %H	%N
XIX	o-OH		89	grüngelbe Nadeln		137—137	$C_{20}H_{14}N_2O_2S_2$	63,21 63,44 63,21	4,24 4,18 4,24	4,24 4,18 4,24	7,37 7,19 7,37
XX	o-OH		85	schwarzgelbe Platten		98—99	$C_{20}H_{16}N_2O_2S_2$	63,18 63,21	4,45 4,42	4,45 4,42	7,20 7,37
XXI	o-OH		85	gelbbraune Nadeln		259—260	$C_{20}H_{16}N_2O_2S_2$	63,12 63,21	4,18 4,24	4,18 4,24	7,12 7,37
XXII	m-OH		85	gelbbraune Nadeln		123—124	$C_{20}H_{16}N_2O_2S_2$	63,45 63,21	4,43 4,24	4,43 4,24	7,19 7,37
XXIII	m-OH		84	gelbrünu Prismen		212—213	$C_{20}H_{16}N_2O_2S_2$	63,41 63,21	4,19 4,24	4,19 4,24	7,19 7,37
XXIV	m-OH		85	hellgelbe Prismen		97—98	$C_{20}H_{16}N_2O_2S_2$	63,50 63,21	4,29 4,24	4,29 4,24	7,30 7,37
XXV	p-OH		89	grüngelbe Platten		231—232	$C_{20}H_{16}N_2O_2S_2$	63,10 63,21	4,18 4,24	4,18 4,24	7,29 7,37
XXVI	p-OH		91	dunkelgelbe Nadeln		222—223	$C_{20}H_{16}N_2O_2S_2$	63,50 63,21	4,13 4,24	4,13 4,24	7,23 7,37
XXVII	p-OH		93	gelbbraune Platten		263—264	$C_{20}H_{16}N_2O_2S_2$	63,45 63,21	4,17 4,24	4,17 4,24	7,12 7,37

Acetoxy benzoyl chlorid 5-7 zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion lässt man das Gemisch eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen und schüttelt es dann ins Eiswasser. Das ausgeschiedene rohe Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die weitere Reinigung konnte durch Umkristallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt werden.

N, N-DI(ACETOXY THIOBENZOYL)-PHENYLEN DIAMINE X-XVIII

Das vorher getrocknete Diamin I—IX wurde in der etwa doppelten bis vierfachen Menge Pyridin bzw. Dioxan bzw. Tetrahydrofuran (das ebenfalls vorher sorgfältig getrocknet wurde) gelöst. Zu der Lösung wurde gepulvertes Phosphorpentasulfid (0,2 bis 0,3 Mol P_2S_5 pro Mol Amin) portionsweise zugefügt und das Gemisch halbe Stunden (nur bei der Darstellung von XIII etwa 60 Minuten) unter Rückfluss gekocht. Danach wurde das Reaktionsgemisch etwas abgekühlt und in 100—200 ml Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Rohprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt konnte durch Umkristallisieren weiter gereinigt werden.

N, N-DI(HYDROXY THIOBENZOYL)-PHENYLENDIAMINE XIX-XXVII

Das Gemisch von X—XVIII und 20 ml 1n NaOH wurde im Wasserbad 30 Minuten auf 80 bis 90°C erwärmt. Die entstandene braune Lösung wurde filtriert und mit 1n HCL angesäuert. Der ausgeschiedene Hydroxyderivat wurde abgesaugt, mit Wasser mehrmals gewaschen, getrocknet und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

LITERATUR

1. A. Berntheen, Ber. 11 (1878) 503.
2. A. W. Hofmann and S. Gabriel, Ber. 25 (1892) 1578.
3. R. Willstätter and T. Wirth, Ber. 42 (1909) 1911.
4. E. Klingsberg and D. Pappa, J. Am. Chem. Soc. 76 (1951) 127.
5. Wolfenstein, Chem. Zent. II (1914) 1081.
6. R. Anschutz, Ann. 442 (1922) 139.
7. E. Fischer i Kadisade, Ber. 52 (1919) 73.

B. Присаѓанец и M. Јанчевска

ИЗВОД

СИНТЕЗА НА NN ХИДРОКСИ (ТИБЕНЗОИЛ) ФЕНИЛЕН ДИАМИНИ

При реакција со фосфор (V) сулфид од N, N-ди (ацетокси бензоил)-фенилен диамините (Таблица I) во сув органски растворувач добиени се соодветни N, N-ди (ацетокси тиобензоил)-фенилен диамини (Таблица II), кои се алкална хидролиза со воден раствор од натриум хидроксид поминуваат во соодветни N, N-ди (хидоркси тиобензоил)-фенилен диамини (Таблица III).

Хемиски институт
Природно-математички факултет