

DIE OXYDATION VON 10-ACYLPHENOTHIAZIN DERIVATEN MIT PHENYLJODOSOACETAT

B. D. PODOLEŠOV

In einer früheren Arbeit [1] haben wir bekanntgegeben, dass die 10-Acylphenothiazin bei der Oxydation mit Bleitetraacetat im Eisessig zu entsprechenden Sulfoxyden oxydiert wird, und dass diese Oxydation von der Natur der Acylgruppe abhängig ist.

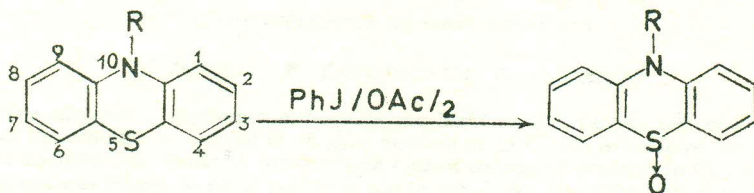
Im Anschluss an unsere Arbeiten über die Oxydation des Phenothiazins und seinen Derivaten wird in dieser Arbeit die Oxydation einiger 10-Acylphenothiazin mit Phenyljodosoacetat im molekularen Verhältnis von 1 : 1 und 1 : 2 untersucht. Die Reaktion wurde in 99% Essigsäure bei Zimmertemperatur und unter ständigem Rühren im Verlauf von 30-40 Stunden ausgeführt. Unter diesen Bedingungen wurde die Oxydation von 10-Acetylphenothiazin, 10-Benzoylphenothiazin, 10-(4-Brombenzoyl)-phenothiazin, 10-(4-Chlorbenzoyl)-phenothiazin, 10-(4-Nitrobenzoyl)-phenothiazin, 10-(p-Toluoyl)-phenothiazin, 10-(2-Furoyl)-phenothiazin, und 10-(2-Naphtoyl) phenothiazin versucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Oxydation der obengenannten 10-Acylderivaten von Phenothiazin mit Phenyljodosoacetat im molekularen Verhältnis von 1 : 1 ebenso wie im Verhältnis 1 : 2 zu entsprechenden Sulfoxyden führt.

Die Bildung von 10-Acetylphenothiazin-5-oxyd, 10-Benzoylphenothiazin-5-oxyd, 10-(4-Brombenzoyl)-phenothiazin-5-oxyd, 10-(4-Chlorbenzoyl)-phenothiazin-5-oxyd, 10-(4-Nitrobenzoyl)-phenothiazin-5-oxyd, 10-(p-Toluoyl)-phenothiazin-5-oxyd, 10-(2-Furoyl)-phenothiazin-5-oxyd und 10-(2-Naphtoyl)-phenothiazin-5-oxyd bei dieser Oxydation wurde durch die Elementaranalyse festgestellt.

Dass bei dieser Oxydation das Schwefelatom in Phenothiazin Ringsystem zu Sulfoxyd oxydiert wird, wurde auch mit dem IR-Spektren der Oxydationsprodukte bestätigt.

In allen Oxydationsprodukten wurden Bande in dem Frequenzbereich 1100—1000 cm^{-1} gefunden. Der Bereich dieser Banden ist identisch mit dem für die SO-Gruppe typischen Frequenzbereich im Alkyl [2—4], Aryl [2, 4—7], cyclischen Sulfoxyden [8—11] und auch für phenothiazin-5-oxiden [12].

Die IR-Spektren zeigen keine für Sulfone charakteristische Banden.



R = Acetyl -, Benzoyl -, 4-Brombenzoyl -,
 4-Chlorbenzoyl -, 4-Nitrobenzoyl -,
 p-Toluoyl -, 2-Furoyl -, 2-Naphtoyl -,

Bei allen Versuchen wurde die Bildung eines roten Nebenproduktes beobachtet, dessen Konzentration bei höherer Temperatur steigt. Die Charakterisierung dieses Nebenproduktes ist im Gang.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin Elmer Modell 521 Infrarotspektrophotometer als KBr-Presslinge untersucht.

Das verwendete Phenyljodosoacetat wurde nach der Methode von Boeseken und Schneider¹³, modifiziert von Pausacker¹⁴ hergestellt.

Allgemeine Methode zur Herstellung von 10-Acylphenothiazin-5-oxyd

Zur Lösung von einem 10-Acylphenothiazin (0,01 Mol) in 60—80 ml 99% Essigsäure wurde pulverisiertes Phenyljodosoacetat (0,01 Mol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann bei Zimmertemperatur im Laufe von 30—40 Stunden energisch gerührt. Im Verlauf der Reaktion färbt sich das Reaktionsgemisch rot. Zum Schluss wurden einige Tropfen Aethylenglykol zugesetzt, um das nicht ausreagierte Phenyljodosoacetat zu entfernen. Nach der Zugabe von einigen ml Wasser wurden die Essigsäure und das gebildete Jodbenzol unter vermindertem Druck abdestilliert. Die entstandenen Oxydationsprodukte wurden dann mehrmals aus Aethanol umkristallisiert, bis die analytische Reinheit erreicht wurde.

Die physikalischen Konstanten, Ausbeute und die Resultate der Elementaranalyse sind in der Tabelle I angegeben.

TABELE I
10-Acylphenothiazin-5-oxyde

Acylgruppe	Schm. p. °C	Ausbeute %	Brutto Formel	%C	%H Ber./Gef.	%N	S-O IR cm ⁻¹
Acetyl-	174	50	C ₁₄ H ₁₁ NO ₂ S	65,33 65,21	4,31 4,42	5,45 5,42	1045st.
Benzoyl-	186	81	C ₁₉ H ₁₃ NO ₂ S	71,46 71,59	4,11 4,08	4,39 4,44	1030st
4-Brombenzoyl-	215	93	C ₁₉ H ₁₂ NO ₂ BrS	57,92 58,09	3,04 3,28	3,52 3,69	1035sehr st.
4-Chlorbenzoyl	225	91	C ₁₉ H ₁₂ ClNO ₂ S	64,77 64,59	3,42 3,39	3,96 4,16	1032st.
4-Nitrobenzoyl-	252	93	C ₁₉ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	62,62 62,69	3,33 3,39	7,69 7,90	1040mittel
p-Toluoyl-	176	85	C ₂₀ H ₁₆ NO ₂ S	72,04 71,41	4,53 4,59	4,20 4,41	1035st.
2-Furoyl-	207	97	C ₁₇ H ₁₁ NO ₃ S	66,01 65,83	3,59 3,57	4,30 4,35	1040st.
2-Naphtoyl-	228	91	C ₂₃ H ₁₅ NO ₂ S	74,86 74,71	4,10 3,96		1035st.

L I T E R A T U R

1. B. D. Podolešov, Croat. Chem. Acta, 40 (1968) 201.
2. D. Barnard, J. M. Fabian und H. P. Koch, J. Chem. Soc., (1949) 2442.
3. P. B. D. de la Mare, D. J. Millen, J. G. Tillett und D. Watson, J. Chem. Soc., (1963) 1619.
4. T. Gamstad, Spectrochim. Acta, 19 (1963) 829.
5. S. Pinchas, D. Samuel und M. Wiess—Broday, J. Chem. Soc., (1962) 3968.
6. S. Ghersetti, Boll. Sci. Chim. Ind. Bologna, 19 (1961) 83.
7. G. Kresze, E. Ropte und B. Schrader, Spectrochim. Acta, 21 (1965) 1633.
8. W. Otting und F. A. Neugebauer, Ber. 95 (1962) 540.
9. A. Foffani, S. Ghersetti und F. Montanori, Ric. Sci. 30 (1960) 1010.
10. T. Cairns, G. Eglinton und D. T. Gibson, Spectrochim. Acta 20 (1964) 159.
11. M. Tamres und S. Searles Jr., J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 2100.
12. N. A. Kudyavtseva, Z. V. Pushareva und V. F. Gryazev, Khim. Geterotsikl. Soedin, Akad. Nauk. Latv. SSR. (1965) 523, cf. C. A. 54, 2867a.
13. J. Boeseken und G. C. C. C. Schneder, J. pr. Chem. 131 (1931) 285.
14. K. H. Pausacker, J. Chem. Soc. (1953) 107.

Р Е З И М Е

ОКСИДАЦИЈА НА 10-АЦИЛФЕНОТИАЗИНСКИ ДЕРИВАТИ СО ФЕНИЛЈОДОЗОАЦЕТАТ

Б. Д. ПОДОЛЕШОВ

Утврдено е дека при оксидацијата на 10-ацилфенотиазински деривати со фенилјодозоацетат во молекуларен однос 1 : 1 и 1 : 2, во ледена оцетна киселина и при собна температура се добиваат соодветни 10-ацилфенотиазин-5-оксиди. Карактеризацијата на добиените оксиди е извршена со помош на елементарна анализа и ИЦ спектри.

*Chemische Fakultät,
Universität Skopje.*