

## РЕАКЦИЈА НА НЕКОИ ТИОАМИДИ СО МЕТАЛНИ ЈОНИ

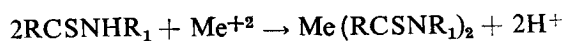
В. Присаѓанец-Алексиќ и М. Јанчевска-Николоска

*Хемиски факултет — Универзитет „Кирил и Методиј“ — Скопје*

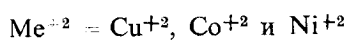
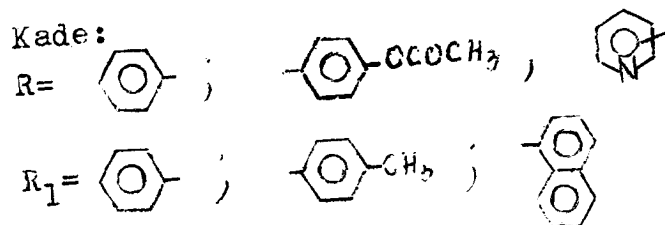
Во оваа работа се прикажани резултатите од реакцијата на  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  и  $\text{Ni}^{+2}$  јони со анилидите на тиобензоевата, цетокситиобензоевата и тиопиридинкарбонските киселини.

Во продолжение на нашите изучувања на реакционоспособноста на тиоанилидите<sup>(1-5)</sup> ја испитавме реакцијата на некои анилиди на тиобензоевата<sup>6</sup>, ацетокситиобензоевата<sup>7</sup> и тиопиридинкарбонските киселини<sup>8</sup> со солите на двовалентниот бакар, кобалт и никел. Во раствор од соодветен анилид при рН 4,6 е докапуван раствор од бакар (II) ацетат, односно кобалт (II) хлорид односно никел (II) сулфат. После рефлуксијата, оладувањето и отстранувањето на растворувачот добиени се повеќе жолтопортокалови од темнокафеаво обоени кристални супстанции.

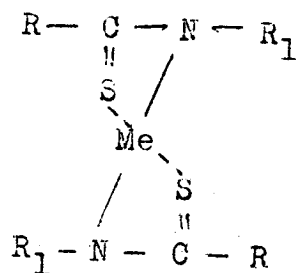
Со мерење на нивната молекулска тежина утврдивме дека тие се мономери. Од тоа, а и од резултатите на микроанализата може да се заклучи дека реакцијата за добивање на овие соединенија може да се претстави со следната равенка:



Каде:



За да се идентифицираат овие соединенија како и за да им се определи нивната структура беа снимени нивните инфрацрвени спектри. Во нивните инфрацрвени спектри CS валентната вибрација покажува мало поместување во однос на истата кај тизоамидите, а NH лентата не фигурира.



Присуството на металот во овие соединенија беше докажано со познатите квалитативни методи после нивното разложување.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

(Точките на топење (т.т.) не се коригирани)

#### Бакар (II)-бис-)N-тиобензоил-п-толуидин)

Хлороформски раствор од 0.454 гр (0,002 Mol) N-тиобензоил-р-толуидин и метанолски раствор од 0,199 гр (0,001 Mol) бакар(II)ацетат се рефлуксираат во текот на 10—15 мин. на водена бања. Со ладење на реакционата смеса кристализира продукт, кој се филтрира, мие, суши и пречистува со прекристализација од алкохол. Чистиот продукт претставува темножолти плочки со т.т. > 210°C.

Анализа: C<sub>23</sub> H<sub>24</sub> N<sub>2</sub> S<sub>2</sub> Cu

Молекулска тежина: пресметано 516.160 најдено 536,54

Пресметано:	C 65,17	H 4,69	N 5,43%
Најдено:	C 65,30	H 4,49	N 5,51%

#### Кобалт (II)-бис-)N-тиобензоил-п-толуидин)

Синтетизиран е на горе опишаниот начин. После 3 часовната рефлуксија на реакционата смеса кристализира со ладење жолтопортокалов продукт, кој се пречистува од алкохол. Чистиот продукт е кристална супстанција со т.т. > 230°C.

Анализа: C<sub>23</sub> H<sub>24</sub> N<sub>2</sub> S<sub>2</sub> Co

Молекулска тежина: пресметана 511,562 најдена 528,14

Пресметано:	C 65,81	H 4,73	N 5,48%
Најдено:	C 65,76	H 4,75	N 5,45%

**Никел(II)-бис-N(-N-тиобензоил-п-толуидин)**

Синтетизиран е на веќе опишаниот начин. Реакционата смеса се рефлуksiра 5 саати, а потоа се остава преку ноќ. Се добива зеленожолт талог, кој после прекристализацијата од бензол покажува т.т. > 228°C. Анализа:  $C_{23}H_{24}N_2S_2Ni$

Молекулска тежина: пресметана 511,310 најдена 531,42

Пресметано	C 65,81	H 4,73	N 5,48 %
Најдено:	C 65,84	H 4,72	N 5,40%

**Бакар(II)-бис-(п-ацетокси-тиобензоил-п-толуидин)**

После 2 часовната рефлуksiја на смеса од 1,4 гр (0,005 Mol) п-ацетокси-п-толуидин и оцетен раствор од 0,5 гр (0,025 Mol) бакар (II)-ацетат исталожува продукт, кој после филтрирањето, миењето и сушењето се пречистува со прекристализација од пиридин. Чистиот продукт има портокалова боја и т.т. > 240°C.

Анализа:  $C_{32}H_{28}N_2O_4S_2Cu$

Молекулска тежина: пресметана 632,232 најдена 650,12

Пресметано:	C 60,81	H 4,47	N 4,43%
Најдено:	C 60,67	H 4,61	N 4,57%

**Кобалт(II)-бис-(п-ацетокси-биобензоил-п-толуидин)**

Синтезата е извршена на сличен начин како и во претходните случаи. Со прекристализација од 50% алкохол се добива чист продукт, кој претставува жолтокафеави иглици и има т.т. повисока од 240°C.

Анализа:  $C_{32}H_{23}N_2O_4S_2Co$

Молекулска тежина: пресметана 627,632 најдена 640,68

Најдено:	C 61,45	H 4,60	N 4,43%
Пресметано:	C 61,30	H 4,50	N 4,43%

**Никел(II)-бис-(п-ацетокси-тиобензоил-п-толуидин)**

Со прекристализација на суровиот продукт од алкохол се добива темнокафеаво обоена кристална супстанција со т.т. 250°C. Д  
Анализа:  $C_{32}H_{28}N_2O_4S_2Ni$

Молекулска тежина: пресметана 627,382 најдена 639,95

Пресметано:	C 61,30	H 4,50	N 4,43%
Најдено:	C 61,25	H 4,58	N 4,38%

#### Бакар(II)-бис-(N-тиопиколиноил-анилин)

Кон раствор од 0,427 гр (0,002 Mol) N-тиопиколиноил-анилин во 10 ml алкохол се додаваат 0,199 гр (0,001 mol) бакар (II) ацетат, растворен во 5N оцетна киселина. Темнозелено обоената реакциона смеса се рефлукира на водена бања 4—5 саати, а потоа се остава преку ноќ. Одделениот талог се филтрира, мие и суши. Со прекристализација од пиридин дава жабуњавозелени светликави иглички со т.т. 207:208°C.

Анализа:  $C_{24}H_{18}N_4S_2Cu$

Молекулска тежина: пресметано 480,088 најдено 508,32

Пресметано:	C 58,82	H 3,70	N 11,44%
Најдено:	C 58,70	H 3,84	N 11,52%

#### Кобалт(II)-бис-(II-тиопиколиноил-анилин)

Со прекристализација на жолтокафеавиот талог, кој е добиен на ист начин како во претходните синтети, од алкохол се добиваат жолтокафеави плочки, кои покажуваат т.т. > 243°C.

Анализа:  $C_{24}H_{18}N_4S_2Co$

Молекулска тежина: пресметано 485,488 најдено 499,12

Пресметано:	C 59,43	H 3,73	N 11,55%
Најдено:	C 59,60	H 3,98	N 11,48%

#### Бакар(II)-бис-(N-тионикотиноил-1-нафтиламин)

Во гопол раствор на 1,32 гр (0,005 Mol) N-тионикотинил- $\alpha$ -нафтиламин во 30 ml пиридин се додава раствор од 0,5 гр (0,025 mol) бакар(II)ацетат монохидрат во 15 ml пиридин. Реакционата смеса се загрева на околу 60°C и се додава 10 ml метано.л. Потоа се остава да стои на собна температура до нејзино оладување. Со ладење преку ноќ кристализира продукт со боја на старо злато и т.т. > 250°C.

Анализа:  $C_{32}H_{22}N_4S_2Cu(590,200)$

Молекулска тежина: пресметана 590,200 најдена 603,48

Пресметано:	C 65,14	H 3,76	N 9,50%
Најдено:	C 65,30	H 3,64	N 9,47%

## LITERATURA

1. W. C. Johnson, *Organic Reagents for Metals*, p. 153. Chemical Publishing Company, Ins. New York (1955)
2. J. Kurnakow, *J. Soc. Chim. Russe* 1 (1893) 565.
3. R. N. Hurd, G. De La Mater, G. C. Mc Elheny and L. V. Reiffer, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4454.
4. R. A. Jensen and J. F. Miquel, *Acta Chem. Scand.* 6 (1952) 189.
5. P. Ray and R. M. Ray, *J. Indian Chem. Soc.* 3 (1926) 118; *C. A.* 20 (1926) 3690.
6. M. Jančevska and V. Prisađanec, *God. zbornik na PMF—Skopje* 17—18 (1966—1967) 131
7. Ml Jančevska und V. Prisađanec, *Glasnik hem. društva — Beograd* 38 (1973) 503.
8. J. N. Baxter and Cfmerman — Graig, *J. Chem. Soc.*, (1953) 1490.

## DIE REAKTION EINIGER THIOAMIDE MIT METALL IONEN

V. Prisađanec-Aleksić und M. Jančevska -Nikoloska

*Universitat „Kiril und žetodij“ — Skopje*

Mit Metall Ionen Thiamide Metallkomplexe bilden in denen des Metall direkt mit  $N_2$  und mit S koordinativ verbinden ist. Das Verhältnis Metall: Lingand im komplex 1 : 2.

## LITERATURA

1. W. C. Johnson, *Organic Reagents for Metals*, p. 153. Chemical Publishing Company, Ins. New York (1955)
2. J. Kurnakow, *J. Soc. Chim. Russe* 1 (1893) 565.
3. R. N. Hurd, G. De La Mater, G. C. Mc Elheny and L. V. Reiffer, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4454.
4. R. A. Jensen and J. F. Miquel, *Acta Chem. Scand.* 6 (1952) 189.
5. P. Ray and R. M. Ray, *J. Indian Chem. Soc.* 3 (1926) 118; *C. A.* 20 (1926) 3690.
6. M. Jančevska and V. Prisađanec, *God. zbornik na PMF—Skopje* 17—18 (1966—1967) 131
7. Ml Jančevska und V. Prisađanec, *Glasnik hem. društva — Beograd* 38 (1973) 503.
8. J. N. Baxter and Cfmerman — Graig, *J. Chem. Soc.*, (1953) 1490.

## DIE REAKTION EINIGER THIOAMIDE MIT METALL IONEN

V. Prisađanec-Aleksić und M. Jančevska -Nikoloska

*Universitat „Kiril und žetodij“ — Skopje*

Mit Metall Ionen Thiamide Metallkomplexe bilden in denen des Metall direkt mit  $N_2$  und mit S koordinativ verbinden ist. Das Verhältnis Metall: Lingand im komplex 1 : 2.