

СИНТЕЗА НА НЕКОИ N-МЕТИЛ-N'-МОРФОЛИЛ-N-ТИОПИРИДИНОИЛ-Р-АНИЛИДИ

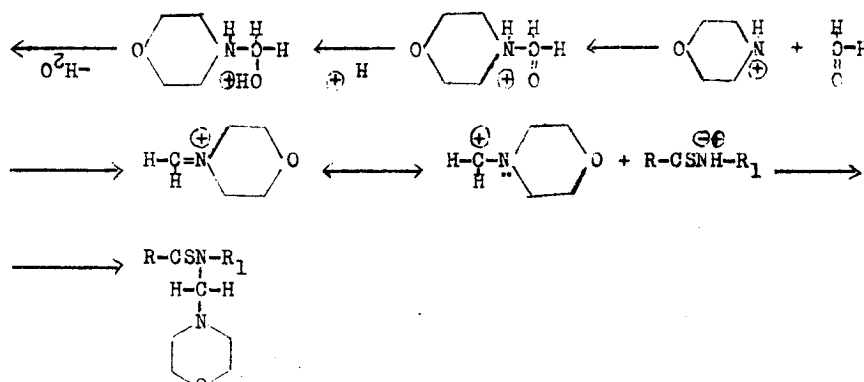
В. Присаѓанец-Алексиќ и М. Јанчевска-Николоска

Хемиски факултет Универзитет „Кирил и Методиј“ — Скопје

Целта на оваа работа беше кондензација на некои тиамиди со морфолин како аминска компонента.

Во продолжение на нашите испитувања од областа на амидите и тиаамидите 1—5, а имајќи ја во вид подвижноста на водородниот атом од имино групата ($-\text{NH}$), што е во соседство со тиао групата ($=\text{CS}$), направивме обид, како кај алифатичните α , β незаситени алдехиди и кетони така и алифатично-ароматичните, ациклични и хетероциклични кетони и тн., за изведување на Маниховата реакција 6—11.

Користејќи го морфолинон како секундарен амин успеавме во присуство на формалдехид после неколкучасовно мешање на реакционата смеса да изолираме продукти спрема реакцијата:



Во сите случаи како растворувач е користен етанол, бидејќи компонентите релативно добро се растворливи во него било на собна температура или при затоплување.

Реакцијата е изведувана на собна температура или на 50°C.

Во некои случаи како катализатор е употребуван купрохлоридот, бидејќи тој може посилно да го привлече слободниот електронски пар од азотниот атом на морфолинот и на тој начин да образува координативна врска. Поради тоа водородните атоми, сврзани за азотот од морфолинот постануваат лабилни, односно полесно се одделуваат и градат со кислородот од формалдехидот и со уште еден водороден атом вода.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

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

N-метил-N'-морфолил-N-тиопиколиноил-анилин

2,1 гр (0,01 Мол) N-тиопиколиноил анилин се растворува во 50 ml апсолутен алкохол. Во растворот се додава 0,3 гр. формалдехид и 0,87 гр (0,01 Мол) морфолин. Реакционата смеса се меша 3—4 саати на собна температура. Со стоење преку ноќ на ладно кристализира портокалово жолто обоен продукт со т.т. 97—99°C. Со прекристализација од алкохол се добиваат портокалово жолти иглички со т.т. 100—101°C.

Анализа $C_{17}H_{19}N_3OS$ (313, 412)

Пресметано: C 65,23 H 6,12 N 13,43%
Најдено: C 65,31 H 6,17 N 13,50%

N-метил-N'-морфолил-N-тионикотиноил-p-толуидин

Во 30 ml апсолутен алкохол се раствораат 1,14 гр (0,005 Мол) N-тионикотиноил-p-толуидин, 0,15 гр. формалдехид и 0,44 гр. (0,005 Мол) морфолин. Во реакционата смеса се додава малку бакар(I)хлорид и се рефлуксира на водена бања. Од растворот на ладно таложи жолто-портокалов прашкаст талог со т.т. > 208°C. Со прекристализација од етанол се добиваат жолтопортокалови плочки со т.т. > 210°C.

Анализа $C_{18}H_{21}N_3OS$ (327,438)

Пресметано: C 66,11 H 6,48 N 12,87%
Најдено: C 66,13 H 6,42 N 12,90%

N-метил-N'-морфолил-N-тиопиколиноил- α -нафтиламин

Алкохолен раствор од 1,3 гр (0,005 Мол) N-тиопиколиноил- α -нафтиламин, 0,15 гр. формалдехид, 0,44 гр (0,005 Мол) морфолин и малку бакар(I)хлорид се меша на собна температура 4 саати. Со ладење

кристализира темно жолто обоен продукт, кој со прекристализација од етанол дава старо злато обоени плочки со т.т. 186—187°C.

Анализа $C_{21}H_{21}N_3OS$ (363, 468)

Пресметано: C 69,48 H 5,83 N 11,58%
Најдено: C 69,42 H 5,85 N 11,49%

N-метил-N'-морфоллил-N-тионикотиноил- α -нафтиламин

Од алкохолен раствор на 0,53 gr (0,002 Mol) N-тионикотиноил- α -нафтиламин, 0,06 gr формалдехид, 0,17 gr (0,002 Mol) морфолин и малку бакар(I)х.орид, после 5 часовна рефлукција на температура од 50°C, со ладење кристализира светло жолто обоен продукт со т.т. > 210°C. Со прекристализација од етанол се добиваат светликави иглички со т.т. > 212°C.

Анализа $C_{21}H_{21}N_3OS$ (363,468)

Пресметано: C 69,48 H 5,83 N 11,58%
Најдено: C 69,50 H 5,80 N 11,63%

N-метил-N'-морфоллил-N-тионикотиноил- β -нафтиламин

Кон раствор од 0,53 gr (0,002 Mol) N-тионикотиноил- β -нафтиламин во 8 ml апсолутен алкохол се додаваат 0,06 gr формалдехид и 0,17 gr (0,002 Mol) морфолин. Начинот на работа е аналоген на претходните методи.

Со стоење преку ноќ кристализираат темно жолто обоени кристали, кои после неколку прекристализации од етанол претставуваат старо злато обоени призмички со т.т. 163—164°C.

Анализа $C_{21}H_{21}N_3OS$ (363, 468)

Пресметано: C 69,48 H 5,83 N 11,58%
Најдено: C 69,54 H 5,76 N 11,63%

N-метил-N'-морфоллил-N-тионикотиноил-р-хлор-анилин

Синтетизиран е аналогно како претходните супстанции.

Со повеќекратна прекристализација од етанол се добива чист продукт, кој претставува долги игличести жолто обоени кристали со т.т. > 210°C.

Анализа $C_{17}H_{18}ClN_3OS$ (347, 861)

Пресметано: C 58,84 H 5,23 N 12,11%
Најдено C 58,91 H 5,29 N 12,23%

N-метил-N'-морфолил-N-тионикотиноил-p-бром-анилан

Синтетизиран е на веќе опишаниот начин.

Чистата супстанција претставува жолто кафеави кристали со т.т. 180—181°C.

Анализа: $C_{17}H_{18}BrN_3OS$ (392,32)

Пресметано: C 52,08 H 4,63 N 10,72%

Најдено: C 52,15 H 4,56 N 10,79%

N-метил-N'-морфолил-N-тионикотиноил-p-нитро-анилин

Претставува портокалови иглички со т.т. > 230°C.

Анализа $C_{17}H_{18}N_4O_3S$ (358,412)

Пресметано: C 57,03 H 5,07 N 15,65%

Најдено: C 56,93 H 5,11 N 15,69%

LITERATURA

1. M. Jančevska, God. zbornik na PMF-Skopje 17—18 (1966—1967) 109.
2. M. Jančevska, V. Prisađanec and M. Lazarević, Prilozi na MANU vol. 3 sveska 2 (1971)
3. M. Jančevska, K. Jakopčić und V. Hahn, Croat. Chem. Akta 37 (1965) 67.
4. M. Jančevska and V. Prisađanec, God. zbornik na PMF—Skopje 17 (1966) 131
5. M. Jančevska, Glas. Hem. društva 31 (1966) 255.
6. H. Sellmann und G. Optiz, Angem. 68 (1956) 265.
7. G. Pulvermacher, Br. 25 (1892) 311.
8. F. Sachs, Ber. 31 (1898) 1232; 3230.
9. R.O. Atkinson, J. Chem. Soc. (London) (1954) 1329.
10. W. J. Weaver, J. K. Simons und W. E. Baldmin, J. Amer. chem. Soc. 66 (1944) 222.
11. W. K. Merz, Pharmazie 11 (1956) 8, 505.

SINTHESE EINIGER N-METHYL-N'MORPHOLYL-N-THIOPIRIRINOYL-R-ANILIDE

V. Prisađanec Aleksić und M. Jančevska-Nikoloska

Chemisches Fakultat Universitat „Kiril und Metodij“ — Skopje

Thioamide können wegen die Reaktionsfähigkeit des H Atoms der NH Gruppe mit Sekundere Amin(Morpholin) in Anwesenheit von Formaldehyd kondensiert werden.



N-метил-N'-морфолил-N-тионикотиноил-p-бром-анилан

Синтетизиран е на веќе опишаниот начин.

Чистата супстанција претставува жолто кафеави кристали со т.т. 180—181°C.

Анализа: $C_{17}H_{18}BrN_3OS$ (392,32)

Пресметано: C 52,08 H 4,63 N 10,72%

Најдено: C 52,15 H 4,56 N 10,79%

N-метил-N'-морфолил-N-тионикотиноил-p-нитро-анилин

Претставува портокалови иглички со т.т. > 230°C.

Анализа $C_{17}H_{18}N_4O_3S$ (358,412)

Пресметано: C 57,03 H 5,07 N 15,65%

Најдено: C 56,93 H 5,11 N 15,69%

LITERATURA

1. M. Jančevska, God. zbornik na PMF-Skopje 17—18 (1966—1967) 109.
2. M. Jančevska, V. Prisađanec and M. Lazarević, Prilozi na MANU vol. 3 sveska 2 (1971)
3. M. Jančevska, K. Jakopčić und V. Hahn, Croat. Chem. Akta 37 (1965) 67.
4. M. Jančevska and V. Prisađanec, God. zbornik na PMF—Skopje 17 (1966) 131
5. M. Jančevska, Glas. Hem. društva 31 (1966) 255.
6. H. Sellmann und G. Optiz, Angem. 68 (1956) 265.
7. G. Pulvermacher, Br. 25 (1892) 311.
8. F. Sachs, Ber. 31 (1898) 1232; 3230.
9. R.O. Atkinson, J. Chem. Soc. (London) (1954) 1329.
10. W. J. Weaver, J. K. Simons und W. E. Baldmin, J. Amer. chem. Soc. 66 (1944) 222.
11. W. K. Merz, Pharmazie 11 (1956) 8, 505.

SINTHESE EINIGER N-METHYL-N'MORPHOLYL-N-THIOPIRIRINOYL-R-ANILIDE

V. Prisađanec Aleksić und M. Jančevska-Nikoloska

Chemisches Fakultat Universitat „Kiril und Metodij“ — Skopje

Thioamide können wegen die Reaktionsfähigkeit des H Atoms der NH Gruppe mit Sekundere Amin(Morpholin) in Anwesenheit von Formaldehyd kondensiert werden.

