

## СИНТЕЗА НА НЕКОИ N-МЕТАЛ-N'-ПИПЕРИДИНОИЛ-N-ТИОПИРИДИНОИЛ - R-АНИЛИДИ

М. Јапчевска—Николоска В. Присаѓанец—Алексиќ и Л. Јовевска

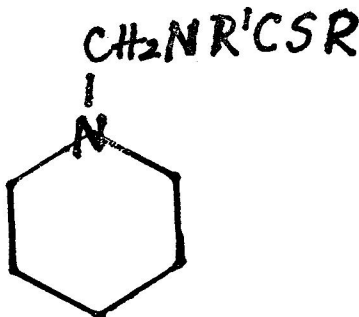
*Хемиски факултет Универзитет „Кирил и Методиј“ — Скопје*

Опишана е синтезата на N-метил-N-пиперидиноил-N-тиопиридиноил—R—анилиди, кои настануваат при реакција на некои тно деривати на  $\beta$ ,  $\gamma$  пиридинкарбонските киселини и пиперидин во присуство на формалдехид.

Во продолжение на испитувањата на реакционоспособноста на тио-соединенијата<sup>1-8</sup> извршивме кондензација на некои тiaoамиди<sup>9-11</sup> со пиперидинот како аминска компонента.

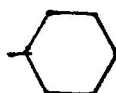
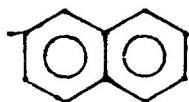
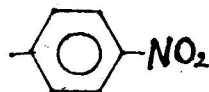
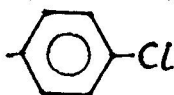
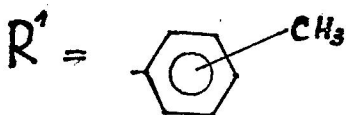
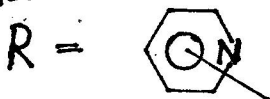
Имајќи ја предвид подежжноста на водородниот атом од имино групата ( $-\text{NH}$ ) што е во соседство со тио групата ( $-\text{CS}$ ) направивме обид (како кај алифатичните  $\alpha$ ,  $\beta$ -незаситени алдехиди и кетони, алифатично—ароматичните ациклични и хетероциклични кетони и други) за изведување на Маниховата реакција<sup>11, 12</sup>.

Од резултатите на експериментите може да се заклучи дека при реакцијата на некои тiaoамиди, формалдехид и пиперидин се добиваат соодветни N—Манихови бази:



каде :

каде:



За добивање на овие супстанции потребни се соодветни експериментални услови. Бидејќи во литературата не е познат ваков вид соединенија, ние се обидовме на различни начини, менувајќи ги условите на реакцијата и реагенсите, да добиеме соодветни N—Манихови бази.

Како растворувач во сите случаи го употребивме етанолот, бидејќи компонентите во него се добро растворливи. Реакцијата се изведува во кисела средина. Температурата на реакцијата не беше повисока од 100°C, а времето на рефлукција варираше од 6—8 саати.

Од добиените резултати може да се заклучи дека времето на рефлукција многу не дејствува врз приносот од реакцијата.

Како катализатор е употребуван бакар (I) хлорид, бидејќи купројонот може посилно да го привлече слободниот електронски пар од азотниот атом на пиперидинот и на тој начин да образува координативна врска. Поради тоа, водородните атоми сврзани за азотот од пиперидинот стануваат лабилни, односно полесно се одделуваат и со кислородот од формалдехидот и со уште еден водороден атом од имино групата (—NH) градат вода.

Добиените N—Манихови бази во чиста состојба се со различна боја, имаат определена кристална форма, не се растворливи во вода, а потешко се растворливи во органски растворувачи.

Експериментален дел

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

### 1. N—метил—N'-пиперидил-N-тионикотиноил-р-толуидин

0,84 гр (0,004 Мол) N—тионикотиноил-р-толуидин се раствораат во 10 мл етанол. Во растворот се додаваат 1,5 мл (0,015 Мол) формалдехид, 0,34 гр (0,004 Мол) пиперидин, малку бакар (I) хлорид и хлороводородна киселина. Реакционата смеса се рефлуксира во текот на 6 саати на водена бања. Од топлиот раствор кристализира зелено обоен талог, кој се филтрира, мие и суши.

Се добива 0,87 (66,7%) суров продукт со т.т. 173—175°C.

Со прекристализација од осетна киселина се добиваат зеленикаво обоен плочки со т.т. 175—176°C. Добиеениот продукт не се раствора во етанол, бензол, етер и толуол.

Анализа  $C_{19}H_{23}N_3S$  (325, 482)

Најдено: C 70,21 H 7,13 N 12,93 %

Добиено: C 70,26 H 7,09 N 21,89 %

### 2. N-метол-N'-пиперидил-N;тиоизоникотиноил-ло;толуидин

Од 1,5 гр (0,006 Мол) N-тиоизоникотиноил-о-толуидин, 1,5 мл (0,015 Мол) формалдехид и 0,51 гр (0,006 Мол) пиперидин по шесчасовна рефлуксија на температура од 60—70°C се добива 1,5 гр (78,9%) кафеаво обоен продукт со т.т. 190—193°C. Со прекристализација од оцетна киселина се добиваат кафеава иглички со т.т. 193—194°C.

Анализа  $C_{19}H_{23}N_3S$  (325, 482)

Најдено: C 70,21 H 7,13 N 12,93%

Добиено: C 70,24 H 7,15 N 12,87%

### 3. N—метил-N'-пиперидол-N-тиоизоникотиноил-м-толуидин

Со рефлуксија на реакциона смеса од 1,9 гр (0,008 Мол) N —тиоизоникотиноил-м-толуидин, 1,5 мл (0,015 Мол) формалдехид, 0,7 гр (0,008 Мол) пиперидин, малку бакар (I) хлорид и хлороводородна се добива 1,2 гр (63,1%) прашкаст продукт со т.т. 205—208°C. При негова прекристализација од оцетна киселина се добиваат драпкasto обoени кристали со т.т. 209—210°C.

Анализа:  $C_{19}H_{23}N_3S$  (325, 482)

Најдено: C 70,21 H 7,13 N 12,93%

Добиено: C 70,28 H 7,20 N 12,90%

### 4. N-метил-N'-пиперидил-N-тиоизоникотиноил-р-толуидин

Во алкохолен раствор од 1,5 гр (0,006 Мол) N-тиоизоникотиноил-р-толуидин се додаваат 1,5 гр (0,015 Мол) формалдехид, 0,54 гр (0,0064 Мол) пиперидин, малку бакар (I) хлорид и хлороводородна киселина.

лина. По шестчасовна рефлуksiја на температура од околу 70°C, на ладно кристализира црвено обоен талог, кој се филтрира, мие и суши. Се добива 1,33 гр (70%) суров продукт со т.т. 200—203°C, кој не е растворлив во вода, етанол, бензол, етер, и толуол.

Анализа C<sub>19</sub> H<sub>23</sub> N<sub>3</sub>S (325, 482)

Најдено: C 70,21 H 7,13 N 12,93%

Добиено: C 70,18 H 7,15 N 12,97%

#### 5. N-метил-N'-пиперидил-N-тионикотиноил-р-нитроанилин

Алкохолен раствор од 1,8, гр (0,007 Мол) N—тионикотиноил-р-нитроанилин, 1,5 мл (0,015 Мол) формалдехид, 0,62 гр (0,007 Мол) пиперидин и малку бакар (I) хлорид се рефлуksiра седум саати на температура од 70—80°C. Од топлиот раствор кристализира кафеаво црвен талог кој со јпрекристализација од оцетна киселина дава црвено-кафеави плочки со т.т. 177—178°C.

Анализа C H N SO (356,438)

Најдено: C 60,72 H 5,66 N 15,78 %

Добиено: C 60,78 H 5,64 N 15,70 %

#### 6. N-метил-N-пиперидил-N-тионикотиноил-α-нафтиламин

Од 2,5 гр (0,015 Мол) N-тионикотиноил-α-нафтиламин, 1,5 мл (0,015 Мол) формалдехид и 1,29 гр (0,015 Мол) пиперидин се добиве 3,48 гр (68%) кафеаво обоен суров продукт со т.т. 171—173°C. Со пре-кристализација од оцетна киселина се добиваат кафеави кристали со т.т. 173—174°C.

Анализа C<sub>22</sub> H<sub>23</sub> N<sub>3</sub> S (361, 494)

Најдено: C 73,09 H 6,41 N 11,63 %

Добиено: C 73,11 H 6,39 N 11,65 %

#### 7. N-метил-N-пиперидил-N-тионикотиноил;циклохексилламин

Синтезиран е на веќе опишаниот начин. Од 2 гр (0,0091 Мол) N-тионикотиноилциклохексилламин, 1,5 мл (0,015 Мол) формалдехид и 0,82 гр (0,0091 Мол) пиперидин се добива 2,38 гр (80 %) суров продукт со т.т. 153—156°C.

Анализа C<sub>18</sub> H<sub>27</sub> N<sub>3</sub>S (317, 486)

Најдено: C 68,20 H 8,87 N 13,26 %

Добиено: C 68,22 H 8,83 N 13,22 %

### 8. N-метил-N'-пиперидил-N;тиоизоникотиноил-р-хлоранилин

Синтетизиран е на веќе опишаниот начин. Чистата супстанција претставува жолтокафеаво обоени кристали со т.т. 171—172°C. Од 0.1 гр (0,0004 Мол) N -тиоизоникотиноил-р-хлоранилин е добиен 0,12 гр (87 %) суров продукт со т.т. 166—170°C.

Анализа C<sub>18</sub> H<sub>20</sub> N<sub>3</sub> ClS (345, 887)  
 Најдено: C 62,50 H 5,83 N 12,16 %  
 Добиено: C 62,43 H 5,86 N 12,320 %

#### Литература

1. A.N Borisevich and P. S. Pel 'kis, Lh Organ. Khim., 3,1339 (1967), Chem. Abstr' 67, 99814 (1967).
2. R. Gompper, E. Kutter and H. Kast, Angew. Chim. 79,147(1967).
3. P. J. W. Schuijl and L. Brandsma, Rec. Trav. Chim. 87,929(1968).
4. M. Jančevska. K. Jakopčić and V. Hahn, Croat., Chim. Acta 37,67 (1965).
5. M. Jančevska, Glasnik Hem. Društva-Beograd 31,149 (1966).
6. M. Jančevska. Glasnik Hem. Društva-Beograd 31,255 (1966).
7. E. Günter, F. Wolf and G. Wolter, L. Chem. 8,63 (1968).
8. R. N. Hurd and G. De la Mater, Chem. Ref. 61,45 (1961).
9. V. Prisaganec-Aleksić and M. Jančevska-Nikolovska, MANU, 37 (1978).
10. M. Jančevska, V. Prisaganec und K. Risteska, God. zbornik na PMF-Skopje 22,225 (1972)
11. H. Helmann und G. Opitz, Angem. Chem. 68,265 (1956).
12. W. K. Merz, Pharmazie 11,8 (1956).

#### IZVOD

### SIN THESE EINIGER N-METYL-N' -PIPERIDINEOYL—N—THIOPIRI DINEOYL. . R. . ANILIDE

M. Jančevska-Nikoloska, V. Prisaganec-Aleksić und L. Joveoska

Chemisches Fakultat

Universität „Kiril und Metodij“ — Skopje

Bei Reaktion mit Piperidyn in Anwesenheit von Formaldehyd geben der Thioamide von  $\beta$ ,  $\gamma$  — Pyridincarbon saure entsprechende N—methyl—N' —piperidinoyl—N—thiopiridinoyl—Anilide.