

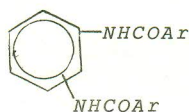
ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА МОЛЕКУЛСКИ СТРУКТУРИ НА РЕАКЦИОНИТЕ
ПРОИЗВОДИ НА НЕКОИ СЕКУНДАРНИ ДИАМИДИ И ДИТИОАМИДИ
СО СПЕКТРОСКОПСКИ МЕТОДИ

И. Петров и Д. Петрова

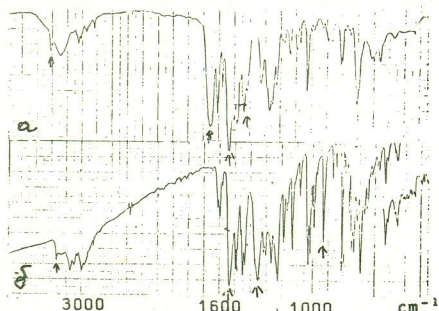
Хемиски институт ПМФ и Технолошко-металуршки факултет, Скопје

Синтетизирани се голем број на ароматични диамиди коишто со
тирање со P_2S_5 се преведувани во соодветни дитиоамиди¹. Испиту-
вани се и некои реакции на добиените диамиди и дитиоамиди²⁻⁴.
Молекулските структури како на појдовните, така и на реакциони-
те производи се определувани со помош на спектроскопски мето-
ди^{3,4,6}.

Појдовните ароматични диамиди се изведени од изомерни фе-
нил-ендиамини или изомерни бензендикарбонски киселини при што
се добиени соединенија од типот:



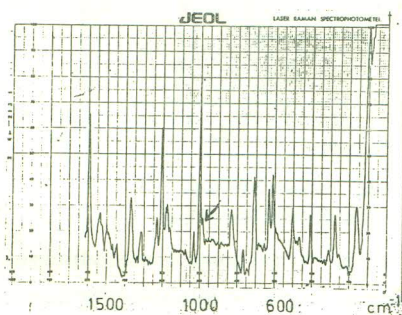
Идентификацијата на овие соединенија е вршена со помош на ин-
фрацрвените спектри. Најкарактеристични ленти се АМИД I
($\nu C=O$) околу 1650 cm^{-1} , АМИД II ($\delta NH/\nu CN$) околу 1550 cm^{-1} и
АМИД III ($\nu CN/\delta NH$) на 1310 cm^{-1} (сл. 1 а).



Сл. 1. ИЦ спектри; (а) 4-метокси- N,N' -бисбензол-*m*-фенилендиамин,
(б) 4-метокси- N,N' -бистиобензо-
ил-*m*-фенилендиамин

Кога овие соединенија се
третираат со P_2S_5 *m*- и *p*-де-
риватите лесно поминуваат во
соодветни дитиоамиди (сл.1 б).
Интензивната лента што припа-
ѓа на νCO исчезнува и во спек-
тарот на дитиоамидите се по-
јавува нова лента меѓу 950 и
1000 cm^{-1} (сл. 1 б), додека
околу 1530 и 1350 cm^{-1} се на-
оѓаат ленти што би одговара-
ле на АМИД II и АМИД III.

Во својата опсежна студија⁵ овие ленти ги означиле последователно со B, C и D. Овие автори сметаат дека лентата B (1530 cm^{-1}) се должи на антисиметричната додека лентата D ($950\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) на симетричната вибрација на NCS групата и дека симетричната NCS вибрација стапува во силна интеракција со δNH вибрацијата, (но не специфицирано која). Во нашите рамански спектри D лентата е многу слаба (сл.2)

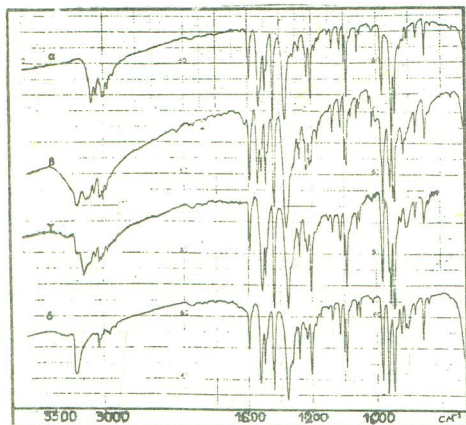


Сл. 2. Рамански спектар на тиобензанилид

што укажува дека оваа лента не припаѓа на симетрична вибрација. Ние сметаме, како и други автори^{6,7}, дека главен придонес за појавата на оваа лента има валентната вибрација на νCS групата. Истезнувањето на оваа лента при деутерирање може да се објасни со силно спрегање меѓу νCS и δND .

Синтетизираните дитиоамиди прекристализирани од различни

растворувачи при различни услови, често даваат различни инфрацрвени спектри. Овие разлики во спектрите се особено евидентни во NH валентната област (сл. 3). Можно објаснение за појавата



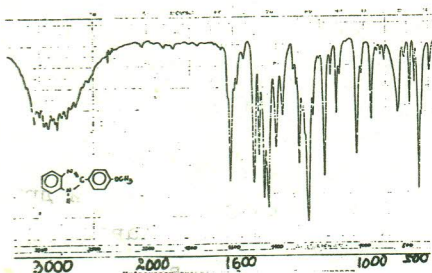
Сл. 3. ИЦ спектри на тиобензанилид α , β , γ и δ кристални фази

на овие разлики е тоа што тиоамидите можат да кристализираат во различни полиморфни модификации. Појавата на полиморфизам се должи на тоа што во различните полиморфни модификации доаѓа до различно водородно сврзување. Кај тиобензанилидот⁸ на пример, најдени се четири кристални фази (сл. 3).

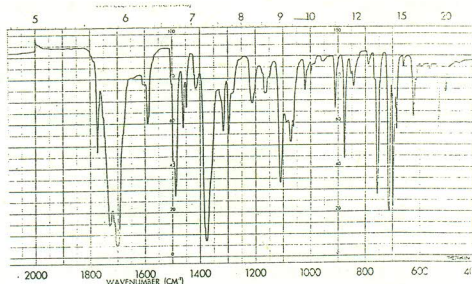
Како што беше понапред споменато, само *m*- и *p*-дериватите можат да се тираат. Кога *o*-дериватите се третираат со

P_2S_5 се добиваат дефинирани кристални производи. ИЦ спектри (сл. 4 и сл. 5) покажуваат дека *o*-диамидите изведени од фенил-

ендиамините даваат бензимидазоли (сл. 4), додека *o*-диамидите изведени од бензендикарбонските киселини даваат деривати на фталимид (сл. 5).

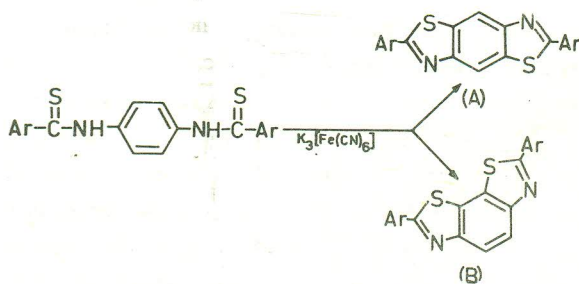


Сл. 4. ИЦ спектар на *N*-*p*-метокси-фенилбензимидазол



Сл. 5. ИЦ спектар на *N*-фенилфталимид

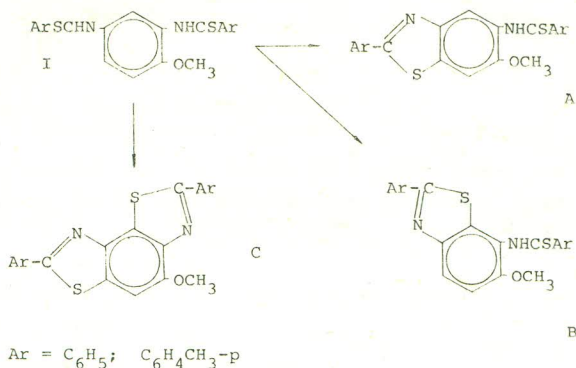
Кога дитиоанилидите изведени од *m*- и *p*-фенилендиамините беа подвргнати на оксидација со калиум ферицијанид се добиваат бензобистиазоли². Присуството на силна лента на околу 810 cm^{-1}



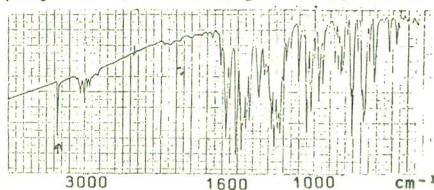
во ИЦ спектар укажува дека се добива дериват со ангуларна структура (B) бидејќи оваа лента се должи на γCH и се појавува затоа што во молекулата со ангуларна структура (B) има две изолирани соседни CH групи во ароматичниот прстен.

Кога на дитиоамидите како што се на пример 4-метокси-*N,N'*-дитиоароил-*m*-фенилендиамин³ се дејствува со калиум ферицијанид, во моларен однос 1:1 се добиваат делумно циклизирани соединенија. ИЦ спектри покажуваат дека се циклизира тиаамидната група во *p*-положба спрема OCH_3 групата. Во спектрите на појдовниот диамид (сл. 1 а) и појдовниот дитиоамид (сл. 1 б), во областа

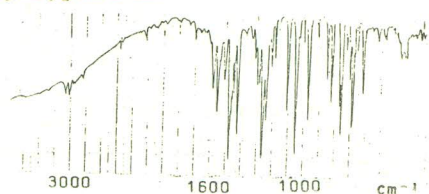
на *NH* валентната вибрација се појавуваат по две ленти, една тенка на повисока и една широка на пониска фреквенција. Во



спектрите на делумно циклизираното соединение (сл. 6) се појавува само една тенка лента на 3360 cm^{-1} . Оваа лента веројатно припаѓа на валентната вибрација на *NH* групата во орто-положба спрема OCH_3 групата, која поради стерни пречки не е водородно сврзана. А двата синглета во *NMR* спектарот укажуваат дека при делумна циклизација се добива структурата А.



Сл. 6. ИЦ спектар на 2-фенил-5-тиобензалидо-6-метоксибензотриазол

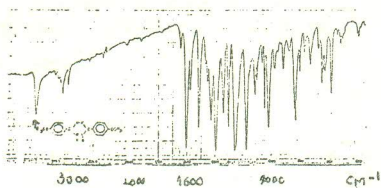


Сл. 7. ИЦ спектар на 4-метокси-2-7-дифенилбензобис (1,2-*d*:3,4-*d'*) триазол

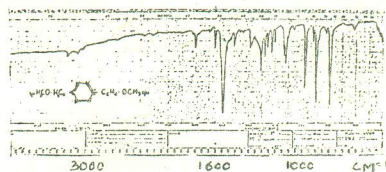
Со употреба на вишок од калиум ферицијанид оксидацијата се комплетира и во ИЦ спектар се појавуваат само ленти карактеристични за ароматични соединенија (сл. 7) што укажува дека се добива структурата С.

Кога на *m*- и *p*-дитиоамидите изведени од фенилендиамините се дејствува со хидразин хидрат, ИЦ спектри покажуваат⁴ дека во зависност од супституентите се добиваат различни продукти.

Кога супституентите се *H* и *Cl*, се добиваат тетразини, а кога супституентот е OCH_3 се добива дихидротетразин (сл. 8). При стојење на воздух ИЦ спектри покажуваат дека дихидротетразинот постепено се оксидира во тетразин (сл. 9). При дејство

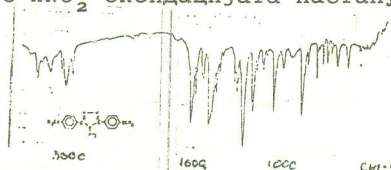


Сл. 8. ИЦ спектар на 3,6-ди(*p*-метоксифенил)-1,2-дихидро-1,2,4,5-тетразин



Сл. 9. ИЦ спектар на 3,6-ди(*p*-метоксифенил)-1,2,3,5-тетразин

со HNO_2 оксидацијата настанува многу брзо. Кога на дихидротетразинот се дејствува со 2 HCl



Сл. 10. ИЦ спектар на 1-амино-2,5-ди(*p*-метоксифенил)-1,3,4-триазол

НС1 ИЦ спектри покажуваат дека тој изомеризира во триазол (сл. 10).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D.Petrova, K.Jakopčić: *Croat. Chem. Acta* 48 49(1976)
2. D.Petrova, K.Jakopčić: *Croat. Chem. Acta* 48 319(1976)
3. D.Petrova, V.Kostov, I.Petrov: *J. Mol. Struct.* 142 459(1986)
4. D.Petrova, I.Petrov: *Vestnik Slov. Kem. Društ.* 33 51(1986)
5. K.A.Jensen, P.H.Nielsen: *Acta Chim. Scand.* 20 597(1966)
6. I.Petrov, O.Grupče: *J. Mol. Struct.* 115 481(1984)
7. D.Hadži: *J. Chem. Soc.* 849, (1957)
8. O.Grupče, I.Petrov: *J. Mol. Struct.* 115, 119(1984)

DETERMINATION OF THE MOLECULAR STRUCTURES OF THE REACTION
PRODUCTS OF SOME SECONDARY DIAMIDE AND DITHIOAMIDE BY
SPECTROSCOPIC METHODS

I. Petrov and D. Petrova

Hemiski institut PMF and Tehnološko-metalurški fakultet, Skopje

Many aromatic secondary diamides and dithioamides derived from phenyldiamines or benzendicarboxylic acids have been synthesized and characteristic ir bands assigned. It is found that $\nu\text{C}=\text{S}$ vibration is mainly localized to the band between $1000\text{-}950\text{ cm}^{-1}$. On deuteration $\nu\text{C}=\text{S}$ couples extensively with δND . Ir spectra showed that m- and p-diamides by treating with P_2S_5 were converted to diamides while the ortho-diamides gave benzimidazoles and phthalimides. In the oxidation of m- and p-dithioamides with potassium ferricyanide benzobisthiazoles of an angular structure (B) were obtained. In the oxidation of 4-methoxy-N,N'-dithiobenzoil-m-phenyldiamine by using of equimolar amounts of dithioamide and ferricyanide only a partially cyclized compound of the structure (A) has been obtained. When the great amount of ferricyanide was used the cyclization was completed. When m- and p-dithioamides were treated with hydrazine hydrate, the ir spectra showed that when the substituents were H or Cl tetrazines were obtained. If the substituent was OCH_3 then dihydrotetrazine was obtained, which by treating with 2 M HCl to triazole was isomerised.