

ГХТМ-26

547.584'551.4.06

НЕКОИ РЕАКЦИИ НА ДИТИОАНИЛИДИТЕ НА ИЗОФТАЛСКА
И ТЕРЕФТАЛСКА КИСЕЛИНА

Д. Петрова, Ф. Константинидис, И. Петров и Ф. Дечева

Технолошко-металурички факултет при Универзитетот „Кирил
и Методиј“ — Скопје

Кога на дитиоанилидите на изофталска и терефталска киселина се дејствува со фосфорен пентасулфид, се добиваат соодветните дитиоанилиди. При оксидација со водороден пероксид дитиоанилидите преминуваат во појдовните дианилиди. Ако на дитиоанилидите се дејствува со хидроксиламин-хидрохлорид, се добиваат N, N'—дифенилизофтал- и терефталамидоксими, кои при хидролиза преминуваат во појдовните дианилиди. Ако дитиоанилидите се третираат со хидразин хидрат, се добиваат амидразони на изифталската и терефталската киселина, кои при дејство со азотеста киселина даваат 1,3 — 1,4 ди/4-фенил-5-тетразолил/бензени. Следење на реакциите и идентификација на добиените соединенија е вршено со помош на инфрацрвени спектри.

Кога на дианилидот на фталска, изофталска и терефталска киселина се дејствува со фосфорен пентасулфид, дианилидот на фталската киселина преоѓа во N-фенилфталимид (1), додека дианилидите на изофталската и терефталската киселина ги даваат соодветните дитиоанилиди (2). Претворањето на дианилидите во дитиоанилиди е следено со промените во нивните инфрацрвени спектри. При премин на анилидите во тиоанилиди се забележува, покрај многуте други промени, дека многу силната лента на околу 1650 cm^{-1} што се појавува во спектрите на анилидите ѝ припаѓа на валентната вибрација на C = O групата, во спектрите на тиоанилидите исчезнува и се забележува појава на нова силна лента, околу 980 cm^{-1} , означена како D лента според Јенсен и Нилсен (3), што е карактеристична за тиоамидите и е во врска со валентната вибрација на C = S групата (4).

Добиените дитиоанилиди беа подложени на оксидација со водороден пероксид. Понапред објавивме дека при оксидација на дитиоанилите на изофталска и терефталска киселина (5), како и на дитиоанилидот на 2,5-фурандикарбонската киселина (6) со калиумферицијанид доаѓа до интрамолекуларна циклизација и се добиваат бензотиазоли. Исто така, и при електрохемиска оксидација на некои тиоанилиди се добиени бензотиазоли (7). Овој пат, меѓутоа, при оксидација со водороден пероксид во кисела, базна и неутрална средина беа добиени појдовните дианилиди.

Инфрацрвените спектри на вака добиените соединенија се сосема идентични со спектрите на појдовните дианилиди.

Кога на дитионалидите на изофталска и терефталска киселина се дејствува со хидроксиламинхидрохлорид растворен во пиридин и во присуство на натриумацетат, при загревање на реакционата смеса се добиваат N,N'-дифенилизофтал- и терефталамидоксими. Оваа реакција е потврдена со следење на промените во инфрацрвените спектри. Покрај исчезнувањето на карактеристичните ленти од тиоамидната група/1530, 1365 и 980 cm^{-1} /, во спектрите на амидоксимите се забележува една многу широка лента со два изразени максимума, околу 3320 и 3230 cm^{-1} , од кои последниот е поинтензивен. Овие максимуми се должат, едниот на валентната вибрација на OH групата, а другиот на валентната вибрација на NH групата, меѓутоа, тешко е да се каже кој максимум на која група припаѓа. Покрај овие ленти, во спектрите на амидоксимите карактеристична е и лентата околу 1620 cm^{-1} која припаѓа на валентната вибрација на C=N групата.

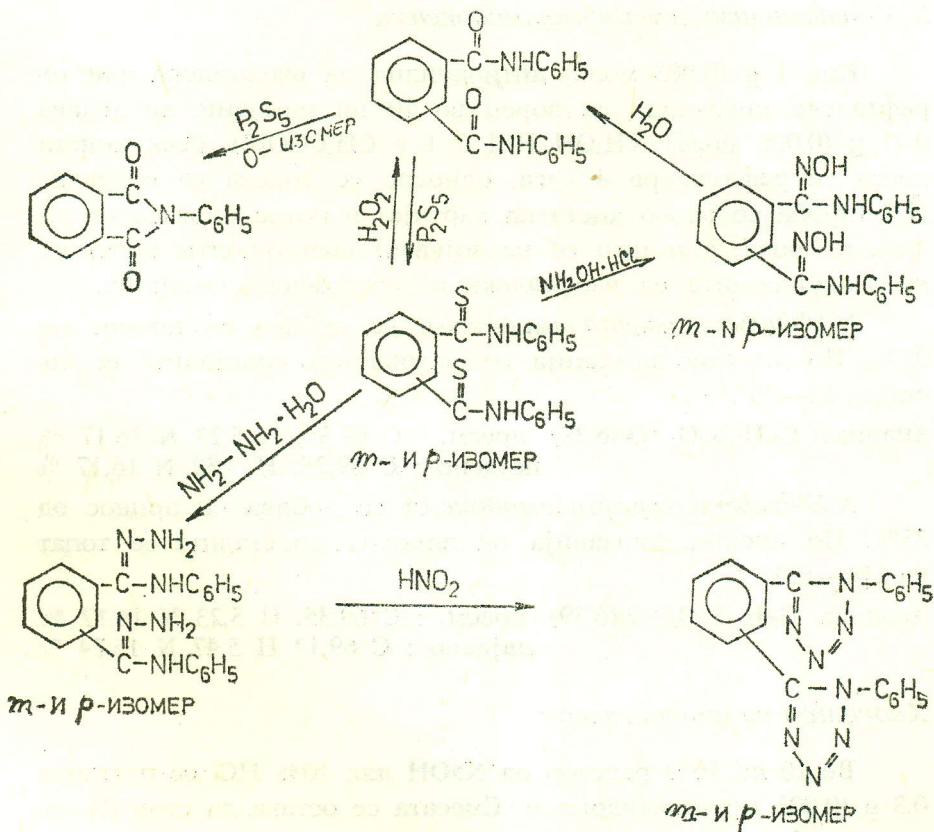
При хидролиза на амидоксимите, во кисела или базна средина, се добиваат појдовните дианилиди.

Ако на топол пиридински раствор од дитиоанилидите се додаде вишок од хидразинхидрат и ако се загрева реакционата смеса само неколку минути, се добиваат амидразони на изофталската и терефталската киселина. Во инфрацрвените спектри на амидразоните се појавува широка лента меѓу 3400 и 2800 cm^{-1} со два максимума, од кој едниот е остар и лежи на 3350 cm^{-1} , додека другиот е широк и неоформен и се наоѓа на околу 3240 cm^{-1} . Овие максимуми се должат на валентните вибрации на NH и NH₂ групите. Покрај споменатите карактеристични ленти за амидразоните, присутна е една слаба што лежи на 1670 cm^{-1} и се должи на валентната вибрација на C=N групата, потоа една силна на 1600 cm^{-1} што припаѓа на деформациона во рамнина вибрација на NH₂ групата, како и

силната лента што лежи околу 1500 cm^{-1} , што може да се препише на мешана вибрација меѓу γNH и δCN .

Кога на амидразоните се дејствува со азотеста киселина, се добиваат 1,3- и 1,4-ди/4-фенил-5-тетразолил/бензени. При следење на промените во инфрацрвените спектри се забележува исчезнување на лентите од NH валентната област. Во спектрите на тетразолите се појавуваат само остри и тенки ленти што припаѓаат на бензенскиот и тетразолниот прстен. Трите остри и многу интензивни ленти што лежат на околу 1500 , 1450 и 1100 cm^{-1} веројатно се во врска со вибрациите на тетразолниот прстен.

Текот на реакциите може да се види на шемата.



ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Точките на топење не се коригирани. Инфрацрвените спектри се снимени на Перкин-Елмер спектрофотоматар, модел 580 со КВг техника

Оксидација на дитиоанилидите

Кон 0,79 g (0,0025 мола) дитионалид на изофталска киселина, растворен во 20 ml оцетна киселина и дитиоанилидот на терефталска киселина растворен во пиридин се додаваат по 30 ml H_2O_2 , при што доаѓа до губење на жолтата боја и одделување на дианилидите. Дианилидот на изофталската киселина се прекристализира од оцетна киселина и има т.т. 278—280°C (Лит. 8 т.т. 278—279°), додека дианилидот на терефталската киселина има т.т. 332—334° (Лит. 9 334—336°).

N,N'-дифенилизо- и терефталамидоксими

Кон 1 g (0,003 мола) дитиоанилид на изофталска или терефталска киселина, растворен во 10 ml пиридин, се додава 0,41 g (0,006 мола) $NH_2OH \cdot HCl$ и 1 g CH_3COONa . Реакционата смеса се рефлуксира 4 часа, односно се додека се одделува H_2S (проба со олово ацетатна хартија) и потоа смесата се излева во вода, при што се издвојуваат светложолти кристали на амидоксимите на изофталска и терефталска киселина.

N,N'-дифенилизофталамидоксим се добива со принос од 95%. По прекристализација од петролетер кристалите се топат на 68—70°.

Анализа $C_{20}H_{18}N_4O_2$ (346,39) пресм. : C 69,35, H 5,23 N 16,17 %
најдено : C 69,25, H 5,32, N 16,17 %

N,N'-дифенилтерефталамидоксим се добива со принос од 85%. По прекристализација од алкохол кристалите се топат на 118—120°.

Анализа $C_{20}H_{18}N_4O_2$ (346,39) пресм. : C 69,35, H 5,23 N 16,17 %
најдено : C 69,12 H 5,47, N 16,24 %

Хидролиза на амидоксимите

Во 10 ml 10% раствор од NaOH или 10% HCl се раствора 0,3 g (0,001 мола) амидоксим. Смесата се остава да стои 24 часа на собна температура и потоа се излева во вода, при што паѓа талог. По прекристализација од оцетна киселина или нитробензен се добиваат кристали од појдовните дианилиди.

N,N'-дифенилизофтал- и терефталамидразони

Кон 0,35 g (0,001 мола) дитиоанилид на изофталска или терефталска киселина, растворен во 20 ml пиридин, се додаваат 2 g (0,0412 мола) $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Реакционата смеса се загрева неколку минути (текот на реакцијата се следи со олово ацетатна хартија, која од ослободениот H_2S поцрнува) и потоа се излева во 100 ml вода. При стоење на ладно од растворот се таложат светложолти кристали на соодветните амидразони.

N,N'-дифенилизофталамидразон се добива со принос од 70%. По прекристализација од бензол-петролетер има т.т. 87—89°.

Анализа $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_6$ (350,45) пресм. : C 68,54, H 7,478, N 23,981 %
најдено : C 68,62 H 7,502, N 23,720 %

N,N'-дифенилтерефталамидразон се добива со принос од 92%. По прекристализација од диметилформалид се топи на 202—204°.

Анализа $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_6$ (350,45) пресм. : C 68,54, H 7,478, N 23,981 %
најдено : C 68,41, H 7,320, N 23,70 %

1,3- и *1,4-*ди (4-фенил-5-тетразолил) бензени

Во суспензија на 1,3 g (0,037 мола) амидразон во 20 ml вода се додава 3 ml конц. HCl и 10 ml 10% раствор од NaNO_2 . Реакцијата се изведува на ладно. Растворот се неутрализира со NaOH, талогот се филтрира и прекристализира од диметилформамид.

*1,3-*ди (4-фенил-5-тетразолил) бензен се добива со принос од 36%, а по прекристализација неговите кристали се топат на 189—191°.

Анализа $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_8$ (366,36) пресм. : C 65,56, H 3,85, N 30,58 %
најдено : C 65,32, H 3,95, N 30,30 %

*1,4-*ди (4-фенил-5-тетразолил) бензен се добива со принос од 65%. По прекристализација неговите кристали се топат на 294—295°.

Анализа $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_8$ (366,36) пресм. : C 65,56, H 3,85, N 30,58 %
најдено : C 65,26, H 3,73, N 30,32 %

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Петрова, Билтен на Технолошко-металуршкиот факултет, V, /1974/73.
2. D. Petrova, K. Jakopčić, Croat. Chem. Acta, 48, /1976/ 49.
3. K. A. Jensen, P. H. Nielsen, Acta Chem. Scand. 20, /1966/ 597.
4. I. Petrov, O. Grupče, J. Mol. Structure, 115, /1984/ 481.
5. D. Petrova, K. Jakopčić, Croat. Chem. Acta, 48, /1976/ 319.
6. Д. Петрова, К. Јакопчиќ, Прилози, Ед. Макед. акад. науки /Скопје/ 6; /1974/ 43.
7. I. Lačan, K. Jakopčić, V. Rogić, Sh. Damoni, O. Rogić, L. Tabaković Synth. Commun. 4, /1974/ 219.
8. H. Grimmel, A. Guenther, J. Morgan, J. Am. Chem. Soc. 68, /1946/ 539.
9. K. Rozenmund, F. Zetzshe, B. 54, /1912/ 2892.

SUMMARY

SOME REACTIONS OF DITHIOANILIDES OF ISOPHTHALIC AND TEREPHTHALIC ACIDS

D. Petrova, F. Konstantinidis, I. Petrov i F. Dečeva

Faculty of Technology and Metallurgy, University „Kiril and Metodij”
— Skopje

By an actions of P_2S_5 on the dianilides of isophthalic and terephthalic acids dithioanilides of isophthalic and terephthalic acids were obtained. Oxidation of dithioanilides with H_2O_2 gave starting dianilides. When dithioanilides were treated with $NH_2OH \cdot HCl$ —diphenyl—isophthal — and terephthalamidoximes were obtained which by using hydrolysis reproduced the starting dianalides. When dithioanilides were treated with $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ amidrazones of isophthalic and terephthalic acids were obtained. Treating with HNO_2 amidrazones produced 1,3— and 1,4—di/4—phenyl-5-tetrazoly/benzenes. All reactions were followed by IR spectra and characteristic bands of the prepared compounds were assigned.