

Хемиски институт, Природноматематички факултет, Скопје

**СИНТЕЗА НА НЕКОИ ДЕРИВАТИ НА  $\gamma$  — ПИРИДИНКАРБОНСКАТА КИСЕЛИНА**

Јанчевска — Николовска М., Присаганец — Алексиќ В., Јовевска Л.

**ИЗВАДОК**

Јанчевска — Николовска М., Присаганец — Алексиќ В., Јовевска Л. (1986/87)

Синтеза на некои деривати на  $\gamma$  — пиридинкарбонската киселина  
Год. зб. Фарм. фак. Скопје

Од  $\gamma$  -пиридиноил хлорид и *p*-аминофенол е добиен 0,N-ди- ( $\gamma$  -пиридиноил-*p*-аминофенол), кој во реакција со тетрафосфорде-касулфид поминува во 0,N-ди ( $\gamma$  -тиопиридиноил-*p*-аминофенол).

Во раствор од диметилформаид 0,N-ди ( $\gamma$  -тиопиридиноил-*p*-аминофенолот) врзува еквимолекуларно количество од метилјод и поминува во соодветен S (N) метил дериват.

Со ацетитирање со анхидрид на оцетна киселина 0,N-ди-  $\gamma$  -тиопиридиноил-*p*-аминофенолот) дава N-ацетил-0, N-ди  $\gamma$  -тиопири-диноил-*p*-аминофенол).

**ABSTRACT**

Janchevska — Nikolovska M., Prisaganec — Aleksich V., Jovevska L. (1986/87):

Synthesis of some derivatives of  $\gamma$  -pyridine carboxylic acid. God. zb. Farm. Fak. Skopje

Institut of Chemistry, Faculty of Science, Skopje

$\gamma$  -pyridinoyl chloride and *p*-aminophenol were used for synthesis of 0,N di ( $\gamma$  -pyridinoyl-*p*-aminophenol) which, in turn, was used in a reaction with tetraphosphor decasulphide to produce 0,N di( $\gamma$  -thiopyridinoyl-*p*-aminophenol).

In a DMF solution, the 0, N di  $\gamma$  thiopyridinoyl-*p*-aminophenol) react with equimolar quantity of methyl iodide and yields a corresponding S/N/ -methyl derivative.

In reaction with acetic anhydride, the 0, N di  $\gamma$  -thiopyridinoyl -*p*-amino phenol) gives N-acetyl-0, N-di  $\gamma$  -thiopyridinoyl-*p*-amino phenol).

Во продолжение на нашите изучувања на реакционо-способноста на тиоамидите (1—4), а имајќи ја во вид подвижноста на водородниот атом од amino групата (-NH) што е во соседство со тио групата (-CS), направивме обид на ја испитаеме реакцијата на 0,N-di- $\gamma$ -тиопиридиноил-р-аминофенолот со метилјодид (5,6) и анхидрид на оцетната киселина (710). Од  $\gamma$ -пиридиноил хлорид (11) и р-амино фенол е добиен 0,N-di- $\gamma$  пиридиноил-р-аминофенол), кој е идентифициран со микроанализа и IR спектар. Во неговиот спектар се јавуваат валентни вибрации на NH групата во подрачјето од 3160  $\text{cm}^{-1}$  и O групата во подрачјето од 1650  $\text{m}^{-1}$ .

Во подрачјето се фетрафосфордекасулфид во сув диоксан (12) 0, N-di  $\gamma$  -пиридиноил-р-аминофенолот поминува во 0, N (di  $\gamma$  -тиопиридиноил-р-аминофенол), кој е идентифициран со микроанализа и IR спектар. Во спектарот на 0,N-di  $\gamma$  -тиопиридиноил-р-аминофенолот) видливо се присутни ленти на подрачјата од 3150  $\text{cm}^{-1}$  што ѝ припаѓаат на NH групата, и 680  $\text{cm}^{-1}$ , што и' припаѓаат на CS групата.

Во раствор од диметил формаид 0, N-di  $\gamma$ -тиопиридиноил-р-аминофенолот) врзува еквимолекуларно количество од метил јодид и поминува во соодветен S (N)-метил дериват, кој при затоплување со вишок од олово (II) ацетат во алкална средина дава жолт талог.

Со ацетирање на 0, N-di  $\gamma$ -тиопиридиноил-р-аминофенолот) со анхидрид на оцетна киселина е добиен темноцврвен кристален N-ацетил 0, Ndi  $\gamma$  -тиопиридиноил-р-аминофенол), кој со стоeње на светло поминува во оранжови кристали.

#### Експериментален дел

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

#### 0,N-di $\gamma$ -пиридиноил-р-аминофенол)

Во пиридински раствор, што содржи 1,4 г (0,0125 M) р-аминофенол, при постојано мешање и ладење, во текот од 30 минути, се докапуваат 3,45 г (0,025 M)  $\gamma$  -пиридиноил хлорид. Реакционата смеса се меша уште 20 минути, а потоа се излива во 250 мл ледена вода. Темно сивообоениот талог се филтрира, мие и суши на воздух. По ннегова прекристализација од етанол, сивообоените кристали имаат т.т.  $> 200^{\circ} \text{S}$ .

Анализа:  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$  (319,308)

Пресметано C 67,77 H 4,11 N 13,17%

Најдено C 67,70 H 4,02 N 13,19%

#### 0,N-di( $\gamma$ -тиопиридиноил-р-аминофенол)

Во колба од 50 мл снабдена со повратен ладилник и  $\text{CaCl}_2$  цевка, се растворуваат на топло 0,8 г (0,0025 M) 0, N-di  $\gamma$  -пиридиноил-р-аминофенол) во 10 мл сув диоксан. Во топлиот раствор се додаваат порции од 0,55 г (0,0025 M) тетрафосфордекасулфид и се продолжува со затоплувањето, при слабо вриење на растворот, околу 25 минути. Со изливање на реакционата смеса во 150 мл чиста вода кристализира жолто обоен продукт, кој се филтрира, мие со

вода и суши на воздух. Со негова прекристализација од етанол-вода (1: 1) се добиваат жолто игличести кристали со т.т. 160—161° С.

Анализа:  $S^{18}H_{13} N_3O_2S(335,374)$   
Пресметано S 64,53 H 3,91 N 12,54%  
Најдено C 64,58 H 3,89 N 12,52%

#### S (N)-метил-0, N-di ( $\gamma$ -тиопиридиноил-р-аминофенол)-јодид

1,7г (0,005 М) 0, N-di (  $\gamma$  -тиопиридиноил-р-аминофенол) се растворуваат во 6 мл диметил формадид. Кон растворот се додава 1 мл метил јодид. После 24 часовно стоене на реакционата смеса на ладно кристализира продукт, кој се филтрира и суши во вакум. Се добиваат жилти призмици со т.т. 106-107° С.

S (N)-метил-0,N-di (  $\gamma$  -тиопиридиноил-р-аминофенол) - јодидот тешко се растворува во органски растворувачи, а лесно во вода.

Анализа:  $C_{19}H_{15}N_3 J(476,310)$   
Пресметано C 47,94 H 3,18 N 8,83%  
Најдено C 47,86 H 3,23 N 8,80%

#### N-ацетил-0,N-di ( $\gamma$ -тиопиридиноил-р-аминфенол)

0,84 г (0,0025 М) 0,N-di (  $\gamma$  -тиопиридиноил-р-аминофенол се растворува во 5 мл сув пиридин. Во растворот се додава 2,04 г (0,02 М) анхидрид на оцетна киселина и се остава да стои на собна температура преку ноќ. Со изливање на реакционата смеса во ледена вода кристализира темоцрвен талог, кој се филтрира, мие со вода и суши. Со прекристализација од оцетна киселина се добиваат темно црвени призмици со т.т. 177-178 °С.

Анализа:  $C_{20}H_{15}N_3O_2 S(377,410)$   
Пресметано C 63,71 H 4,01 N 11,15%  
Најдено C 63,77 H 3,95 N 11,18%

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. М. Јанчевска und В. Присаганец, Croat. Chem. Acta, 44, 295, 1972
2. М. Николовска, К. Ристевска, В. Алексиќ, Год. зборник на Фар. фак. 3, (1) 53 (1985)
3. В. Алексиќ, М. Николовска, Год. Зборник на Хем. фак. 29, 27 (1979)
4. В. Алексиќ, М. Николовска, Год. зборник на Хем. фак. 30, 87 (1980)
5. В. Алексиќ, М. Николовска, Год. зборник на Хем. фак. 27, 5 (1977)
6. В. Алексиќ, М. Николовска, Год. зборник на Хем. фак. 30, 161 (1980)
7. М. Јанчевска, В. Присаганец, Год. зборник на ПМФ, 21, 58 (1971)
8. М. Јанчевска, Год. зборник на ПМФ, 17-18, 119, (1966-1967)
9. В. Алексиќ, Ф. Анастасова, Л. Јовевска, М. Николовска, Год. зборник на Хем. фак., 31, 37 (1981)
10. М. Јанчевска, В. Присаганец, Гласник хем. друштва-Београд, 38, 503 (1973)
11. Н. Spöth and Н. Spitzer, Ber, 59, 1479, 14 4, (1926)
12. E. Klingsberg and Pappa, J. Am. Chem. Soc, 76, 127, (1951)