

ГХТМ-7

Note

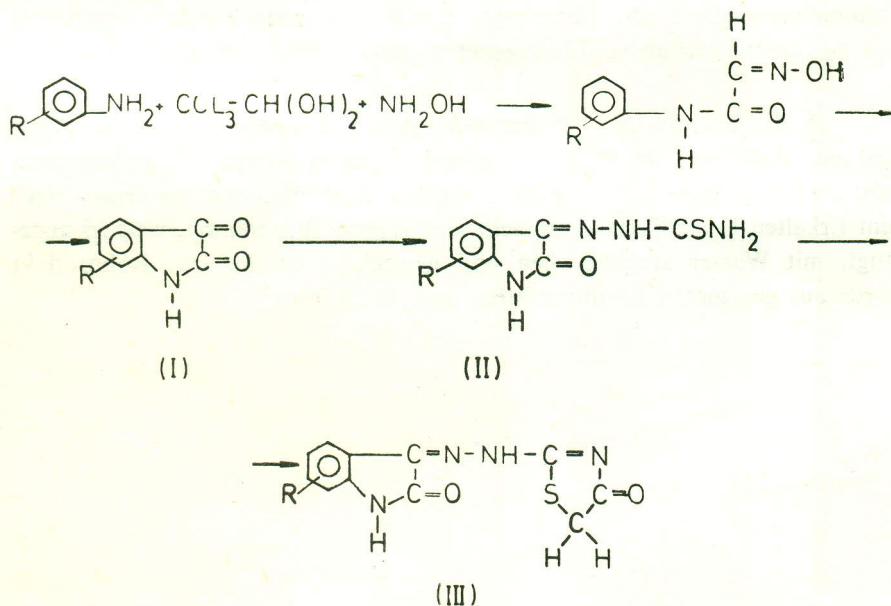
SYNTHESE EINIGER ISATIN-HYDRAZOTHIAZOLINONE

M. Jančevska

Hemiski institut, Prirodno-matematički fakultet, Skopje

In Fortsetzung der Untersuchungen im Bereiche von heterocyclischen Verbindungen mit einem Stickstoff-Atom wurde die Synthese einiger Isatin-derivate durchgeführt. Nach der Sandmeyer-Methode [1] wurde aus substituierten Anilinen mit Chloralhydrat und Hydroxylamin Isonitrosoacetanilid bekommen, welches durch Erwärmen mit konc. Schwefelsäure bei Temperatur von 80—90°C in das entsprechende substituierte Isatin (I) [2—10] übergeführt wurde (Tabelle I). Die substituierten Isatine wurden mit ihren Thiosemicarbazonen (II) identifiziert (Tabelle II). Bei Reaktion mit Monochloressigsäure in Anwesenheit von Natriumacetat können die Thiosemicarbazone in entsprechende Hydrazothiazolinone (III) übergeführt werden (Tabelle III). Diese Reaktion stellt eine modifizierte Hantsch-Synthese für die Thiazole vor [11].

Für die Synthese können wir folgendes Schema geben:



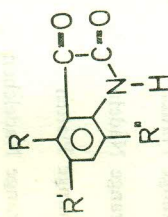
EXPERIMENTELLER TEIL

(Die Schmelzpunkte (Schmp.^{°C}) sind nicht korrigiert)

R, R', R'' — Isatine (Tabelle I). — In eine Emulsion aus 13,5 g Wasserlösung des Chloralhydrates und 195 g Natriumsulfates wurde eine Mischung aus 0,1 Mol substituierte Anilin in 6,5 ml Salzsäure und 45 ml Wasser zugegeben. Danach wurde darin kräftigem Rühren bei Zimmertemperatur noch eine Lösung aus 16,1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 100 ml Wasser portionsweise zugegeben. Das Gemisch wurde so lange erhitzt, bis es eine dunkel-braune Farbe bekommt. Nach dem Erkalten erhielt man ein festes Produkt, das abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Danach wurde es mit 75 ml konc. Schwefelsäure im Wasserbad 15 Minuten bei 80°C, bis dunkel-violetter Farbe angewärmt. Nach dem anschließenden abkühlen wurde es in 200 ml eiskaltem Wasser gegossen. Die Kristallmasse wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln erhält man entsprechende Kristalle.

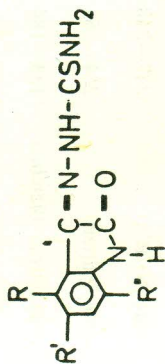
R, R', R'' — Isatin- β -Thiosemicarbazone (Tabelle II). — Äquimolekularen Mengen von *R, R', R'' — Isatin* und Thiosemicarbazid, 2—3 Tropfen Essigsäure und 150 ml abs. Äthanol wurden im Laufe von 2 Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten erhält man Kristalle von Entsprechenden Thiosemicarbazonen, die abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert wurden.

R, R', R'' — Isatin — Hydrazonthiazolinone (Tabelle III). — 130 ml Essigsäure, 0,01 mol *R, R', R'' — Isatin- β -Thiosemicarbazone*, 1 g Natriumacetat und 1 g Monochloressigsäure wurden 5—6 Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten kristallisiert entsprechendes Hydrazonthiazolinon, welches abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wurde. Das Rohprodukt wurde aus geeigneten Lösungsmitteln umkristallisiert.

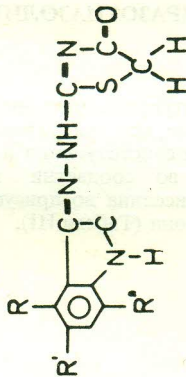
TABELLE I
R, R', R''—Isatine

N ^o	R	R'	R''	Ausbeute (%)	Farbe, Kristall-Form	Schmp. (°C)	Summen Formel	%C	Anal. Gef. %H	Ber. Gef. %N
I	H	Cl	H	87	rote Prismen	245—246	C ₈ H ₄ ClNO ₂	53,01 53,00	2,23 2,37	7,74 7,72
II	H	Br	H	79	rote Nadeln	247—248	C ₈ H ₄ BrNO ₂	42,51 42,48	1,78 1,80	6,20 6,23
III	H	J	H	74	rote Platten	264—265	C ₈ H ₄ JNO ₂	35,19 35,29	1,49 1,53	5,13 5,16
IV	H	CH ₃	H	69	dunkelrote Blätchen	183—184	C ₉ H ₇ NO ₂	67,14 67,20	4,38 4,35	8,70 8,71
V	CH ₃	CH ₃	CH ₃	42	dunkelrote Nadeln	276—277	C ₁₁ H ₁₁ NO ₂	69,82 69,78	5,86 5,90	7,40 7,37

TABELLE II
R, R', R''—Isatin-Thiosemicarbazone



№	R	R'	R''	Ausbeute (%)	Farbe, Kristall-Form	Schmp. (°C)	Summen Formel	%C	Anal. %H	Ber. Gef. %N
VI	H	Cl	H	85	orange Prismen	310—312	C ₉ H ₇ ClN ₄ OS	42,56 42,49	2,78 2,74	22,06 22,11
VII	H	Br	H	80	orange Platten	305—306	C ₉ H ₇ BrN ₄ OS	36,15 36,21	2,36 2,27	18,74 18,62
VIII	H	J	H	76	orange Nadeln	292—293	C ₉ H ₇ JN ₄ OS	31,24 31,13	2,05 2,11	16,19 16,23
IX	H	CH ₃	H	85	orange Platten	270—271	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ OS	51,32 51,47	4,31 4,26	23,95 24,00
X	CH ₃	CH ₃	CH ₃	82	orange Nadelchen	336—337	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ OS	55,01 54,97	5,39 5,45	21,39 21,34

TABELLE III
R, R', R''-Hydrazothiazolinone

№	R	R'	R''	Ausbeute (%)	Farbe, Kristall-Form	Schmp. (°C)	Summen Formel	Ber. Gef.		
								%C	%H	%N
XI	H	Cl	H	74	rote Nadeln	331—332	C ₁₁ H ₇ ClN ₄ O ₂ S	44,94 45,07	2,40 2,29	19,06 19,20
XII	H	Br	H	70	rote Platten	320—321	C ₁₁ H ₇ BrN ₄ O ₂ S	38,97 38,86	2,09 2,18	16,53 16,64
XIII	H	J	H	79	rote Nadeln	301—302	C ₁₁ H ₇ JN ₄ O ₂ S	34,23 34,30	1,83 1,91	14,52 14,54
XIV	H	CH ₃	H	75	rote Nadeln	298—299	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	52,60 52,54	3,66 3,70	20,45 20,46
XV	CH ₃	CH ₃	CH ₃	67	dunkelrote Prismen	347—348	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	55,60 55,43	4,67 4,80	18,51 18,17

LITERATUR

1. T. Sandmeyer, *Helv. Chim. Acta* **2**, 234 (1919).
2. G. Heller, *Ber.* **43**, 2892 (1910).
3. W. Borsche und W. Jacobs, *Ber.* **47**, 361 (1914).
4. W. Borsche, H. Weusmann und A. Fritzsche, *Ber.* **57**, 1770 (1924).
5. J. Ostromisslensky, *Ber.* **41**, 3033 (1908).
6. G. Hebler, *Ber.* **51**, 1270 (1918).
7. H. Calvery, G. Holler und R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 3059 (1925).
8. E. R. Buchman, C. M. McCloskey und J. A. Seneker, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 380 (1947).
9. C. Liebermann und R. Krauss, *Ber.* **40**, 2501 (1907).
10. H. Rupe und L. Kersten, *Helv. Chim. Acta* **9**, 578 (1926).
11. A. Hantzsch, *Ann.* **250**, 271; (1889); A. Hantzsch und O. Schwab, *Ber.* **34**, 834 (1901); A. Hantzsch und R. Witz, *Ber.* **34**, 846 (1901).

ИЗВОД

СИНТЕЗА НА НЕКОИ ИЗАТИН-ХИДРАЗОТИАЗОЛИНОНИ

M. Jančevska

По методата на Sandmeyer од некои супституирани анилини со хлоралхидрат и хидроксиламин добиени се изонитрозоацетанилиди, кои при загревање со концентрирана сулфурна киселина поминуваат во соодветни супституирани изатини (Табела I). Со тиосемикарбазид изатините се преведени во соодветни тиосемикарбазони (Табела II). Тие во реакција со монохлороцетна киселина во присуство на натриум-ацетат поминуваат во соодветни хидразотиазолинони (Табела III).

ХЕМИСКИ ИНСТИТУТ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
СКОПЈЕ