

*M. Jančevska und V. Prisaganec*

### SYNTHESE VON N,N'-DIACYLDITHIOAMIDE

In Fortsetzung an unseren Untersuchungen im Bereiche der Thioamide<sup>(1-4)</sup> wurde ein Versuch von Acylierung einiger Dithioamide von Benzidin und p-Phenylendiamin gemacht. Von einigen Säurechloriden,<sup>5-8</sup> und Benzidin bzw p-Phenylendiamin wurden entsprechende N,N'-Diaryloylbenzidine bzw N,Ni-Diaryloyl-p-Phenylendiamine (Tabelle I) dargestellt, welche nach der Schwefelung mit Phosphorpentasulfid in trockenen Lösungsmitteln<sup>9,10</sup> in entsprechende N,Ni-Dithioaryloylbenzidine bzw N,Ni-Dithioaryloyl-p-Phenylendiamine (Tabelle II) übergeführt wurden. Nach der Reaktion mit Essigsäureanhydrid bzw Acetyl bzw Benzoylchlorid wurden Thioamidgruppe acyliert. Man bekommt entsprechende N. Ni-Diacyldithioamide (Tabelle III).

#### Experimenteller Teil

(Die Schmelzpunkte (Schmp.) sind nicht korrigiert)

#### N,N'-DIARYLOYLBENZIDIN bzw N,N'-DIARYLOYL-p-PHENYLEN-PHENYLENDIAMIN

In eine Pyridin Lösung von Benzidin bzw p-Phenylendiamin wurde in Laufe von 30—45 Minuten unter Schütteln und Kühlen frisch destilliertes Aryloylchlorid zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion lässt man das Gemisch eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen und schüttelt es dann ins Einswasser. Das ausgeschiedene rohe Produkt wurde abfiltriert und getrocknet. Die weitere Reinigung kann durch Umkristallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt werden.

#### N,N'-DITHIOARYLOYLBENZIDIN bzw N,N'-DITHIOARYLOYL-p-PHENYLENDIAMIN

In der warmen Pyridinlösung von Aniliden (Tabelle I) wurden 0,2 bis 0,5 Mol Phosphorpentasulfid portionsweise zugefügt. Das Gemisch wurde 30—40 Minuten erwärmt (bis zu schwachem Sieden), und dann in 250—300 ml

Tabelle I

—N, N' — DIARYLOYLBENZIDIN bzw. N, N' — DIARYLOYL-p-PHENYLENDIAMIN  
R-CONH-R'-HNOC-R



















Nr	R	R'	Ausbeute (Rohprodukt) %	Farbe Kristallform	Schmp. °C	Summen formel	Anal. %C	Ber. Gef. %H	%N
1.			90	rosa Prismen	> 230	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	77,71 77,90	4,74 4,91	8,24 8,60
2.			92	dunkelgelbe Nadeln	> 250	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	53,06 52,90	2,84 2,99	5,63 5,78
3.			93	gelbe Kristalle	> 220	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	70,93 71,12	4,76 4,89	5,51 5,75
4.			90	farblose Kristalle	223—224	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	73,16 73,22	4,61 4,56	14,44 14,14
5.			90	drappe Nadeln	> 245	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	73,16 73,08	4,61 4,64	14,44 14,26
6.			85	helbraone Kristalle	> 220	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	73,16 73,16	4,61 4,56	14,44 14,40
7.			87	drappe Platten	> 229	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	67,98 67,79	4,44 4,35	17,62 17,89
8.			90	hellgelbe platten	> 270	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	67,98 68,02	4,44 4,46	17,62 17,57
9.			88	hellgelbe Kristalle	> 220	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	67,98 67,78	4,44 4,56	17,62 17,67

Tabelle II













— N,N' — DITHIOARYLOYLBENZIDIN bzw. N, N' — DITHIOARYLOYL-p-PHENYLENDIAMIN  
R-CSNH-R'-HNCS-R

Nr	R	R'	Ausbeute (Rohprod.) %	Farbe Kristallform	Schmr. °C	Summen Formel	Anal. %C.	Ber. Gef. %H	% N
10.			89	gelbe Platten	> 250	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	71,03 70,89	4,34 4,25	7,53 7,60
11.			87	dunkelgelbe Prismen	> 260	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	49,85 49,98	2,66 2,48	5,29 5,19
12.			87	gelbe	> 230	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	66,72 66,78	4,48 4,50	5,19 5,15
13.			90	gelbe Nadeln	285—286	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> 67,54	67,66 67,54	4,26 4,30	13,15 13,23
14.			88	gelbe Platten	248—249	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	67,66 67,73	4,26 4,20	13,15 13,10
15.			80	gelbe Kristalle	> 230	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	67,66 67,62	4,26 4,19	13,15 13,23
16.			90	gelbe Kristalle	210—212	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	61,77 61,80	4,03 4,13	16,01 16,00
17.			90	gelbe Platten	254—255	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	61,77 61,89	4,03 4,21	16,01 16,16
18.			85	dunkelgelbe Kristalle	216—217	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	61,77 61,67	4,03 3,95	16,01 16,11

Tabelle III

— N, N'—DIACYLDITHIOARYLOYLBENZIDIN bzw. N, N'—DIACYLDITHIOARYLOYL-p-PHENYLENDIAMIN  
 R—CSN—R'—NSC—R  
 |                   |  
 Ac                   Ac

Nr	R	R'	Ac	Ausbeute (Rohprod.) %	Fabre Kristallform	Schmb, °C	Summen formel	Anal. %C	Ber. Gef. %H	%N
19.			—COCH <sub>3</sub>	90	orange Prismen	> 260	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	63,99 64,10	4,14 4,20	5,74 5,89
20.			—COCH <sub>3</sub>	87	gelborange Platten	> 270	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Br	48,34 48,23	2,81 2,75	4,34 4,24
21.			—COCH <sub>3</sub>	95	rote Nadeln	> 210	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	65,44 65,45	4,52 4,45	4,49 4,51
22.			—COCH <sub>3</sub>	92	orange Prismen	265—266	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	65,94 65,87	4,32 4,34	10,99 10,87
23.			—COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	95	orange Platten	278—279	C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71,98 72,13	4,33 4,24	8,83 8,97
24.			—COCH <sub>3</sub>	90	dunkelrote Platten	236—237	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	65,94 65,75	4,32 4,53	10,99 10,92
25.			—COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	87	orange Kristalle	250—251	C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71,98 71,80	4,13 4,18	8,83 8,91
26.			—COCH <sub>3</sub>	85	orange Kristalle	> 200	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	65,94 66,06	4,32 4,19	10,99 10,78
27.			—COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	85	orange Kristalle	113—114	C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71,98 71,83	4,13 4,07	8,83 8,91

28.			—COCH <sub>3</sub>	90	rote Prismen	245—246	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60,88 60,89	4,18 4,15	12,91 13,06
29.			—COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	91	orange Platten	233—234	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	68,87 68,91	3,97 4,00	10,04 10,14
30.			—COCH <sub>3</sub>	90	gelbe Nadeln	240	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60,88 60,91	4,18 4,16	12,91 12,87
31.			—COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	92	gelbe Platten	235	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	68,87 68,91	3,97 3,89	10,04 10,19
32.			—COCH <sub>3</sub>	87	orange Kristalle	200	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60,88 60,96	4,18 4,30	12,91 12,83
33.			—COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	89	orange Kristalle	113—114	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	68,87 68,90	3,97 4,07	10,04 10,19

Wasser gegossen. Der erhaltene Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

### N,N'-DIACYLDITHIOARYLOYLBENZIDIN bzw N,N'-DIACYLDI- THIOARYLOYL-p-PHENYLENDIAMIN

In eine Pyridinlösung von 0,2 bis 0,3 Mol N,N'-Dithioaryloylbenzidin bzw N,N'-Dithioaryloyl-p-Phenylendiamin wurden tropfenweise von 0,2 bis 0,3 Mol Essigsäureanhydrid bzw Benzoyl bzw Acetylchlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann ins Eiswasser gegossen. Der rohe Produkt wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmittel bekommt man gefärbte Kristalle.

#### LITERATUR

1. M. Jančevska, K. Jakopčič und V. Hahn, *Croat. Chem. Acta* 37 (1965) 67.
2. V. Prisaganec und M. Jančevska, *God. Zbornik na PMF — Skopje* 22 (1972) 231.
3. H. Lehr., H. Erlenmayer, *Helv. Chim. Acta*, 27 (1944) 489.
4. P. Karrer, P. Leiser, W. Graf, *Helv. Chim. Acta*, 27 (1944) 624.
5. J. D. Riedel, *Chem. Zentr. II* (1910) 516.
6. I. R. Willa.Crd, S. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2370. Parrett, *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926) 782.
7. L. C. Raiford, W. G. Huey, *J. Org. Chem.*, 6 (1941) 858.
8. E. Spath und H. Spitzer, *Ber.* 59 (1926) 1481, 1479, 1482.
9. E. Klingsberg, D. Papa, *J. Am. C hem. Soc.*, 73 (1951) 4988.
10. H. Rivier, J. Zeltner, *Helv. Chim. Acta*, 20 (1937) 691.

#### ИЗВОД

*M. Jančevska и V. Prisaganec*

### СИНТЕЗА НА N, N'-ДИАЦИЛДИТИОАМИДИ

Користејќи ја Schotten-Baumann-оваата метода од хлоридите на некои орил киселини и бензидин односно p-фенилендиамин добиени се соодветни N, N'-диарилоилбензидини односно N, N'-диарилоил-p-фенилендиамини (табела I), кои во реакција со фосфор (V) сулфид во сув органск и растворувач поминуваат во соодветни тиодеривати (табела II). Со ацилирање на тиоамидната група со анхидрид на цетна киселина односно бензоил хлорид добиени се соодветни N, N'-диацилдитиоамиди (табела III).

Хемиски институт

Природно-математички факултет — Скопје