

Katedra i Zakład Chemii Organicznej  
Akademia Medyczna w Lublinie

Teresa OTTO-JAWORSKA

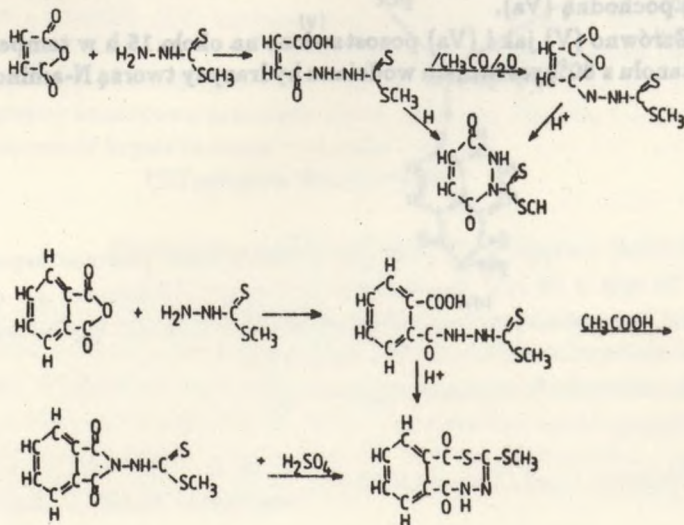
**Reakcja bezwodnika 3-nitroftalowego oraz 1,8-naftalowego z estrem metylowym**

Reaction of 3-nitroftalic and 1,8-naphtalic Anhydride with Methyl Ester of Dithiocarbazic Acid

W poprzednich pracach [1-7] opisano reakcje bezwodników ftalowego, chinolonowego, cis-4,5-dimetylo-1,2,3,6-tetrahydroftalowego, maleinowego oraz citrakonowego z estrem metylowym kwasu ditiokarbazykowego [8].

Najogólniej przebieg tej reakcji wygląda następująco: tworzące się w pierwszym etapie liniowe produkty addycji cyklizują do pochodnych aminoimidów, aminoizoidów, tiadiazocynodionów lub pirydazynodionów.

Układy pięcioczłonowe są nietrwale i ogrzewane w stężonym kwasie siarkowym ulegają cyklizacji do trwałych układów sześćo(bezwodniki alifatyczne) [5-7] lub ośmioczłonowych (bezwodniki aromatyczne) [1-4].



W pracy niniejszej przeprowadzono reakcję bezwodnika 3-nitroftalowego oraz 1,8-naftalowego z wyżej wymienionym estrem.

Celem pracy było zbadanie wpływu grupy nitrowej jako podstawnika silnie elektronobiorczego na przebieg reakcji, w przypadku zaś bezwodnika 1,8-naftalowego zbadanie, czy tworząca się pochodna sześciocłonowego imidu będzie również ulegała izomeryzacji w stężonym kwasie siarkowym.

Produkt liniowy udało się otrzymać tylko w przypadku reakcji bezwodnika 3-nitroftalowego.

Otrzymany ester metylowy kwasu 2-karboksy-6-nitro-benzoiloditiokarbazyнового (I) cyklizowano podobnie jak w poprzednich pracach lodowatym kwasem octowym, bezwodnikiem octowym oraz stężonym kwasem siarkowym.

Stwierdzono, że w środowisku lodowatego kwasu octowego otrzymuje się 3-nitroftalimidoditiokarbaminian metylu (II), w bezwodniku octowym acylową pochodną (III), natomiast w kwasie siarkowym 10-nitro-4-metylotio-2H-5,2,3-benzotiadiazocyn-1,6-dion (IV).

Ponadto zauważono, że (II) ogrzewana w bezwodniku octowym tworzy (III), zaś w kwasie siarkowym związku (II) i (III) ulegają przemianie do (IV).

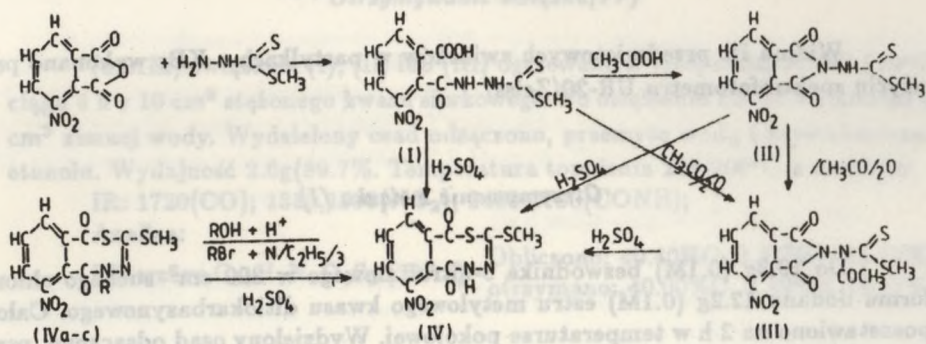
(IV) łatwo reaguje z alkoholami i chlorohydryną etylenową w obecności niewielkich ilości stężonego kwasu siarkowego tworząc związki (IVa-c) oraz z bromoocetanem etylu i bromkiem fenacylowym w obecności trietyloaminy (IVd,e).

Wszystkie pochodne (IV) ogrzewane w stężonym kwasie siarkowym dają związek macierzysty (IV).

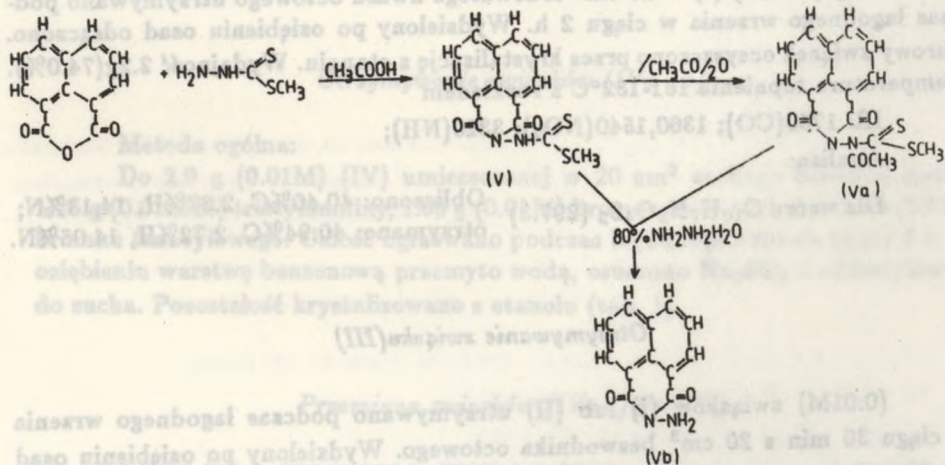
Przeprowadzone reakcje pozwalają na stwierdzenie, że grupa nitrowa nie zmienia w zasadniczy sposób przebiegu reakcji.

Natomiast bezwodnik 1,8-naftalowy reaguje z estrem metylowym kwasu ditiokarbazyнового dopiero we wrzącym lodowatym kwasie octowym tworząc 1,8-naftalimidoditiokarbaminian metylu (V). Związek ten nie ulega izomeryzacji podczas ogrzewania w stężonym kwasie siarkowym; udało się otrzymać jedynie jego acylową pochodną (Va).

Zarówno (V) jak i (Va) pozostawione na około 15 h w temperaturze pokojowej w etanolu z 80% roztworem wodsianu hydrazyny tworzą N-amino-1,8-naftalimid (9).



- R = CH<sub>3</sub> - dla IVa  
 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> - IVb  
 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Cl IVc  
 -CH<sub>2</sub>-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> IVd  
 -CH<sub>2</sub>CO- IVe



## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Widma IR przedmiotowych związków w pastylkach z KBr wykonano przy użyciu spektrofotometru UR-20(Zeiss).

*Otrzymywanie związku (I)*

Do 19.3g (0.1M) bezwodnika 3-nitroftalowego w 200 cm<sup>3</sup> suchego chloroformu dodano 12.2g (0.1M) estru metylowego kwasu ditiokarbazyнового. Całość pozostawiono na 2 h w temperaturze pokojowej. Wydzielony osad odsączono, przemyto chloroformem i ocsyszczono przez krystalizację z rozc. etanolu. Wydajność 30g (95.2%). Temperatura topnienia 190-191°C z rozkładu.

IR: 1680, 1730(CO); 1350, 1540(NO<sub>2</sub>); 2900-3200(COOH, CONH);

Analiza:

Dla wzoru C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (315.3) Obliczono: 38.09%C, 2.87%H, 13.13%N;  
otrzymano: 38.95%C, 2.65%H, 13.06%N.

*Otrzymywanie związku(II)*

3.1g (0.01M) (I) w 15 cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octowego utrzymywano podczas łagodnego wrzenia w ciągu 2 h. Wydzielony po oziębieniu osad odsączono. Surowy związek ocsyszczono przez krystalizację z etanolu. Wydajność 2.2g(74.0%). Temperatura topnienia 181-182°C z rozkładem

IR: 1750(CO); 1360,1540(NO<sub>2</sub>); 3320(NH);

Analiza:

Dla wzoru C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (297.3) Obliczono: 40.40%C, 2.37%H, 14.13%N;  
otrzymano: 40.94%C, 2.72%H, 14.05%N.

*Otrzymywanie związku(III)*

(0.01M) związków (I) lub (II) utrzymywano podczas łagodnego wrzenia w ciągu 30 min z 20 cm<sup>3</sup> bezwodnika octowego. Wydzielony po oziębieniu osad odsączono, przemyto etanolem i krystalizowano z etanolu. Wydajność 2.6g(76.7%). Temperatura topnienia 177-178°C z rozkładem

IR: 1750,1770(CO); 1380,1550(NO<sub>2</sub>);

Analiza:

Dla wzoru C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (339.3) Obliczono: 42.48%C, 2.67%H, 12.38%N;  
otrzymano: 43.08%C, 2.47%H, 12.58%N.

### Otrzymywanie związku(IV)

(0.01M) związków (I), (II) lub (III) ogrzewano w temperaturze 100-110°C w ciągu 4 h z 10 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego. Po osiędzieniu całość wylano do 500 cm<sup>3</sup> zimnej wody. Wydzielony osad odsączono, przemyto wodą i krystalizowano z etanolu. Wydajność 2.6g(89.7%. Temperatura topnienia 205-206°C z rozkładu

IR: 1720(CO); 1350,1530(NO<sub>2</sub>); 2400-2700(CONH);

Analiza:

Dla wzoru C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (297.3) Obliczono: 40.40%C, 2.37%H, 14.13%N;  
otrzymano: 40.00%C, 2.33%H 14.17%N.

### Otrzymywanie związków (IVa-c)

Metoda ogólna:

Do 2.9g(0.01M) związku (IV) dodano 20 cm<sup>3</sup> odpowiedniego alkoholu lub chlorohydriny etylenowej w obecności 3-4 kropli stężonego kwasu siarkowego. Całość ogrzewano podczas łagodnego wrzenia w ciągu 4 h. Nadmiar alkoholu oddestylowano, do pozostałości dodano 50 cm<sup>3</sup> wody i ekstrahowano 2 razy po 50 cm<sup>3</sup> chloroformu. Z ekstraktów chloroformowych po osuszeniu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oddestylowano rozpuszczalnik, a pozostałość krystalizowano z etanolu. Wydajności reakcji, wyniki analiz elementarnych, dane fizykochemiczne oraz charakterystyczne pasma absorpcji IR otrzymanych związków podano w tabeli 1.

### Otrzymywanie związków (IVd i e)

Metoda ogólna:

Do 2.9 g (0.01M) (IV) umieszczonej w 20 cm<sup>3</sup> suchego benzenu dodano 1.25 g (0.0125M) trietyloaminy, 1.68 g (0.01M) bromooctanu etylu lub 1.99 (0.01M) bromku fenacylowego. Całość ogrzewano podczas łagodnego wrzenia przez 6 h. Po osiędzieniu warstwę bensenową przemyto wodą, osuszono Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i oddestylowano do sucha. Pozostałość krystalizowano z etanolu (tab. 1).

### Przemiana związków (IVa-e) do (IV)

0.01M (IVa), (IVb), (IVc), (IVd) lub (IVe) ogrzewano przez 4 h w 10 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego w temp. 100-110°C. Po osiędzieniu całość wylano do 500 cm<sup>3</sup> wody. Wydzielony osad odsączono, przemyto wodą i ocsyszczono przez krystalizację z etanolu. Wydajność ok. 60%. Temperatura topnienia 205-206°C z rozkładem. Otrzymany związek nie wykazywał depresji temperatury topnienia ze związkiem powstałym w wyniku cyklizacji (I) stężonym kwasem siarkowym.

### Otrzymywanie związku (V)

1.8 g (0.01M) bezwodnika 1,8-naftalowego utrzymywano podczas łagodnego wrzenia z 1.2 g (0.01M) estru metylowego kwasu ditiokarbazynowego w ciągu 1 h. Po osiężeniu wydzielony osad odsączono i przemyto etanolem. Krystalizowano z lodowatego kwasu octowego. Wydajność 2.7 g (89.4%), temperatura topnienia 225-226°C z rozkładem.

IR: 1690, 1720(CO); 3280(NH);

Analiza:

Dla wzoru  $C_{14}H_{10}N_2O_2S_2$  (302.3) Obliczono: 55.69%C, 3.33%H, 9.27%N;  
otrzymano: 55.24%C, 2.94%H 9.65%N.

### Otrzymywanie związku (Va)

0.3 g (0.001M) (V) ogrzewano podczas łagodnego wrzenia z 5 cm<sup>3</sup> bezwodnika octowego w ciągu 20 min. Po osiężeniu wydzielony osad odsączono i przemyto etanolem. Krystalizowano z lodowatego kwasu octowego. Wydajność 0.3 g (87.2%), temperatura topnienia 211-212°C z rozkładem.

IR: 1700,1730(CO);

Analiza:

Dla wzoru  $C_{16}H_{12}N_2O_3S_2$  (344.3) Obliczono: 55.79%C, 3.51%H, 8.13%N;  
otrzymano: 56.22%C, 3.45%H 8.73%N.

### Otrzymywanie związku (Vb)

0.001 M związków (V) lub (Va) pozostawiono na noc z 1 cm<sup>3</sup> 80% wodzianu hydrazyny w 10 cm<sup>3</sup> etanolu. Wydzielony osad odsączono i przemyto etanolem. Krystalizowano z lodowatego kwasu octowego. Wydajność 0.2 g (94.3%), temperatura topnienia 260-261°C.

### LITERATURA

- [1] Otto T., Galewicz K., Strzemecka L., *Acta Polon. Pharm.* 41, 333 (1984).
- [2] Otto T., *Acta Polon. Pharm.* 44, 504 (1987).
- [3] Otto T., *Acta Polon. Pharm.* 45, 495 (1988).
- [4] Otto T., *Acta Polon. Pharm.* 45, 502 (1988).
- [5] Otto T., Galewicz K., *Acta Polon. Pharm.* 42, 331 (1985).
- [6] Otto T., *Acta Polon. Pharm.* w druku.
- [7] Otto T., *Acta Polon. Pharm.* w druku.
- [8] Körösi J., Beraneci P.: *Chem. Ber.* 101, 1979 (1968).
- [9] Ostrogovich A., Michailescu M.: *Gazz. chim. ital.* 41, 757 (1912).

UNIVERSITATIS

S U M M A R Y

3-nitroftalic and 1,8-naphtalic anhydride was reacted with methyl ester dithiocarbonic acid. The resultant compound (I) was cyclized with glacial acetic acid to compound (II), acetic anhydride to (III) and concentrated sulphuric acid to (IV). Was found conversion (II) into (IV) in concentrated sulphuric acid. The obtained compound (IV) was subjected to futher reactions for their chemical characterisation.

Złożone w redakcji 5 II 1990 (II)

17. K. Kozłowski, B. Kolodziejczyk: Graphical Method of Determination of Retention Range in TLC Realized in the Systems Containing Binary and Ternary Mobile Phase  
 Metoda graficzna określania przedziału rozdzielczości w TLC w układach dwu- i trójfazowych: dowód i implementacja. Izra ruchoma
18. K. Kozłowski, B. Kolodziejczyk jako czołowi chelatujący. Część I. 2-amino-5-(2'-amino-2,4,6-trinitrofenyl)-1,3,4-oksadiazol-1,3,4 (AODAN)  
 Chelatowanie w Chelatuj. Agenta. Part I. 2-amino-5-(2'-amino-2,4,6-trinitrofenyl)-1,3,4-oksadiazol (AODAN)
19. K. Kozłowski, B. Kolodziejczyk: Investigation on the Character Oscillations During the Electrophoretic Separation of the Chromatogram in Aqueous Solutions  
 Badania oscylogramów w elektroforezowej rozdzielczości chromatogramów w roztworach wodnych
20. K. Kozłowski, B. Kolodziejczyk: Investigation on the Chromatogram in Aqueous Solutions  
 Badania chromatogramów w roztworach wodnych
21. K. Kozłowski, B. Kolodziejczyk: Investigation on the Chromatogram in Aqueous Solutions  
 Badania chromatogramów w roztworach wodnych

ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA

Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Skłodowej - Curie, ul. Świdnicka 14, 20-031 Lublin, tel. 022 252 42 00, fax 022 252 42 01, e-mail: wiedz@uni.lublin.pl, www.uni.lublin.pl  
 Printed and published by Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland. Printed in Poland.  
 ISSN 0013-788X (print), ISSN 1644-0742 (online)

## Otrzymanie związku (V)

0,3 g (0,001M) (V) ogrzewano podczas łagodnego wrzenia z 5 cm<sup>3</sup> ...  
 226°C z rozkładem. 0001 H 8 H 1900

IR: 1600, 1720(CO); 3280(NH);

Analiza:

Dla wzoru C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (302,3)Obliczono: 55,89%C, 3,33%H, 7,77%N  
otrzymano: 55,24%C, 2,94%H 8,87%N

## Otrzymanie związku (Va)

0,3 g (0,001M) (V) ogrzewano podczas łagodnego wrzenia z 5 cm<sup>3</sup> ...  
 211-212°C z rozkładem.

IR: 1700, 1730(CO);

Analiza:

Dla wzoru C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (340,3)Obliczono: 55,79%C, 3,51%H, 8,70%N  
otrzymano: 56,22%C, 3,45%H 8,70%N

## Otrzymanie związku (Vb)

0,001 M związków (V) lub (Va) pozostawiono na noc z 1 cm<sup>3</sup> ...  
 200-201°C.

## LITERATURA

[1] Otto T., Galowicz K., Straszacko L., *Acta Polon. Pharm.* 41, 223 (1984).[2] Otto T., *Acta Polon. Pharm.* 44, 304 (1987).[3] Otto T., *Acta Polon. Pharm.* 45, 406 (1988).[4] Otto T., *Acta Polon. Pharm.* 47, 321 (1990).[5] Otto T., *Acta Polon. Pharm.* 49, 406 (1992).

ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA

Nakład 550 egz.+25 nadbitek, ark.wyd. 21,0, ark.druk. 14. Oddano do składu w kwietniu 1990 r., podpisano do druku w styczniu 1992 r., skład i łamanie SAGA. Druk: Zakład

Usług Poligraficznych „Tekst”.

[6] Olszowski A., Michalski M., *Chemistyka* 41, 767 (1913).



10. J. Saba, B. Marczevska, G. Dalmata, K. Sykut: Wpływ aminowych pochodnych toluenu na polarograficzną redukcję cynku (II)  
The Influence of the Amino Derivatives of Toluene on the Polarographic Reduction of Zinc (II)
11. J.K. Różyło, H. Kołodziejczyk: Graphical Method of Determination of Resolution Range in TLC Realised in the Systems Containing Binary and Ternary Mobile Phases  
Graficzna metoda określania przedziału rozdzielczości w TLC w układach chromatograficznych z dwu- i trójskładnikową fazą ruchomą
12. S. Zaręba: Fenoloazooksadiazole jako czynniki chelatujące. Część I. 2-amino-5-(2'-hydroksynaftylazo-1')-oksadiazol-1,3,4 (AODAN)  
Phenoloazooxadiazols as Chelating Agents. Part I. 2-amino-5-(2'-hydroxyynaphtylazo-1')-1,3,4-oxadiazol (AODAN)
13. A. Frańczak, J. Matysik: Investigations on the Current Oscillations During the Electrolytic Reduction of the Chromate Ion in Alkaline Solutions  
Badania oscylacji prądowych obserwowanych podczas elektrodowej redukcji jonu chromianowego w roztworach alkalicznych
14. A. Frańczak, J. Matysik: On the Electroreduction of the Chromate Ion in Weakly-acid Solutions  
Elektroredukcja jonu chromianowego w środowisku słabo kwaśnym
15. M. Dobosz, A. Pachuta: Synteza bis-3(4-podstawionych-5-merkapto-1,2,4-triazolo) metanu i bis-5(2-aminopodstawionych-1,3,4-tiadiazolo) metanu  
Synthesis of Bis-3(4-substituted-5-mercapto-1,2,4-triazole) methane and Bis-5(2-aminosubstituted-1,3,4-thiadiazole) methane

Biblioteka Uniwersytetu  
MARIII CURIE-SKŁODOWSKIEJ  
w Lublinie

4051

42/43

1987/88

CZASOPISMA

Adresse:

UNIWERSYTET MARIII CURIE-SKŁODOWSKIEJ  
BIURO WYDAWNICTW

Plac Marii

Curie-Skłodowskiej 5

20-031 LUBLIN

POLOGNE