

IZOTIOKYANÁTY (III)
PRÍPRAVA *m*-IZOTIOKYANATÝCH A *p*-IZOTIOKYANATÝCH DERIVÁTOV
DIMETYLAMINOAZOBENZÉNU

KAMIL ANTOŠ

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Úvod

Nadväzujúc na predchádzajúce práce, zamerané na syntézu izotiokyanátov odvodených od kancerogénov a cytostatík [1], vykonali sme syntézu izotiokyanátov dimetylaminoazobenzénu s izotiokyanatou skupinou na nesubstituovanom jadre. Práca sa zakladá na sledovaní všeobecne platnej súvislosti medzi kancerogénnymi, kancerostatickými a mutagénnymi účinkami organických zlúčenín, ktorá je rozvedená na inom mieste [2].

Azozlúčeniny sú už dlhší čas známe ako látky vyvolávajúce malígne bujnenie, pričom je zaujímavé, že tumory nevznikajú priamo na mieste aplikácie, ale ich účinok sa prejavuje hlavne v pečeni. Medzi najznámejšie azokancerogény patria niektoré farbivá, ako je maslová žltá (*p*-dimetylaminoazobenzén), ďalej 4-amino-2',3-dimetylazobenzén a 2,2'-azonaftalén [3].

Zistilo sa, že dimetylaminoazobenzén sa v organizme krysy demetyluje a tak prejavuje svoju účinnosť [4].

Účinkom rozličných atómov a skupín na kancerogénnu aktivitu dimetylaminoazobenzénu sa zaoberalo niekoľko prác [5, 6, 7].

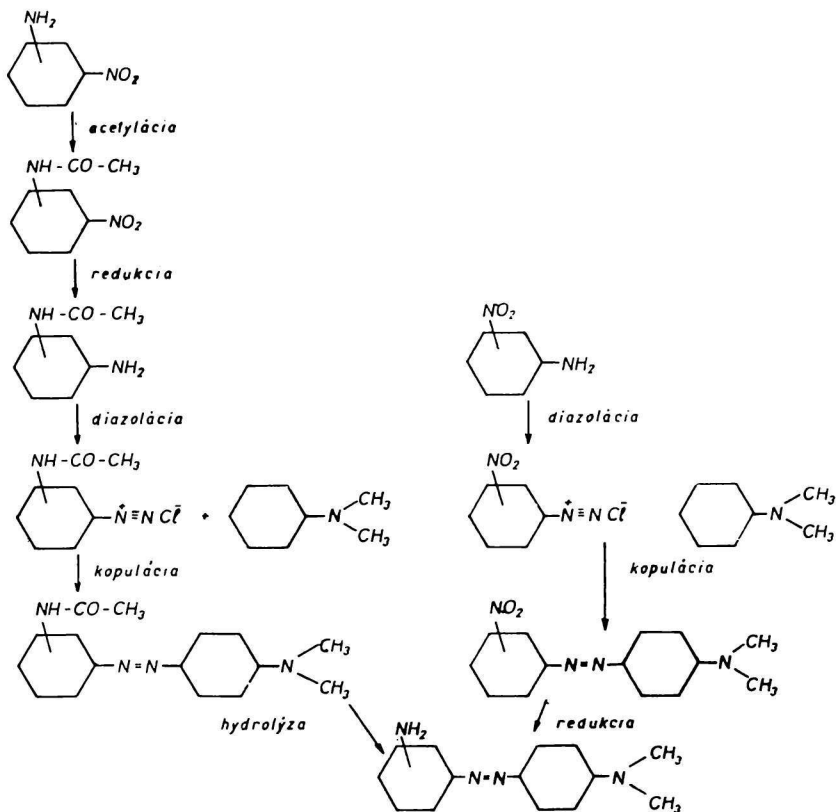
Všetky uvedené údaje predchádzajúcich autorov dovoľovali usudzovať o možnosti vyvolania kancerostatického účinku zavedením izotiokyanatej skupiny do kostry dimetylaminoazobenzénu, podobne ako to bolo pri 2-naftylizotiokyanáte odvodenom od kancerogénneho 2-naftylamínu [8].

Syntéza

Syntézu izotiokyanátov dimetylaminoazobenzénu s izotiokyanatou (prípadne aj s metylovou) skupinou v nesubstituovanom kruhu možno vykonať reakciou príslušných aminoderivátov s tiosfénom.

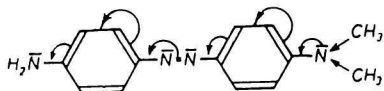
Syntézu príslušných východiskových amínov je opäť možné vykonať v podstate dvoma odlišnými spôsobmi. Môže sa vychádzať z príslušného aminoacetanilidu, tento diazotovať a kopulovať s dimetylanilínom a potom acetylovú skupinu odhydrolyzovať. Druhý spôsob vychádza z príslušného nitroanilínu, ktorý diazotáciou a kopuláciou s dimetylanilínom a nasledujúcou redukciou nitroskupiny za zachovania azoskupiny poskytuje príslušný aminoderivát dimetylaminoazobenzénu.

Prvú z týchto metód opísal O. Wallach [9] a aplikovala sa pre *m*-aminoacetanilid, 2-amino-4-acetaminotoluén a 4-amino-2-acetaminotoluén. Druhú metódu opísal K. Elbs [10] a aplikovala sa pre *o*-nitroanilín:



Z porovnania obidvoch metód vychádzajúcich z nitroanilínov vidíme, že II. metóda je o dva stupne kratšia. Jej nevýhodou je vznik príslušného bis-azoxyderivátu ako vedľajšieho produktu pri redukcii sírnikom sodným.

Pre prípravu príslušného izotiokyanátu z aminoderivátov dimetylaminoazobenzénu sa použila tiofosgénová metóda [11, 12], a to preto, že poskytuje najlepšie výťažky z metód použiteľných pre prípravu aromatických izotiokyanátov, pri ktorých je zásaditosť východiskového aminu dost veľká. Pri aminoderivátoch dimetylaminoazobenzénu je zásaditosť primárnej aminogrupiny, najmä ak je táto v polohe 4 k azoskupine, dostatočne vysoká v dôsledku vodivého spojenia, ktoré podporuje zásaditosť aminogrupiny.



Tiofosgénová metóda je v prípade použitia ekvimolárneho množstva CSCl_2 a uskutočňovania reakcie tak, že CSCl_2 je v stálom nadbytku, jednoznačná a vedie k tvorbe izotiokyanátu. Za použitia 0,5 mólu CSCl_2 vzniká disubstituovaná tiomočovina.

Ako najlepšie rozpúšťadlo aminoderivátov dimetylaminoazobenzénu sa osvedčil chloroform, resp. dichlórétán.

Okrem tiofosgénovej metódy sa použila aj metóda rozkladu príslušného ditiokarbamátu amónneho [13] na izotiokyanát. Je to však zdĺhavejšia metóda a poskytuje slabšie výťažky.

V práci sa opisuje syntéza izotiokyanátov I—VI podľa označenia v tab. 1.

Derivát č. I sa pripravil metódou O. Wallacha [9]. Vychádzalo sa z *m*-nitroanilínu, ktorý sa acetyloval, potom redukoval železom v prostredí kyseliny octovej na *m*-aminoacetanilid, tento sa diazotoval, kopuloval a napokon hydrolyzoval na amín, ktorý sa previedol tiofosgénom, ako aj cez ditiokarbamát na izotiokyanát. Jednoduchšie sa tento derivát pripravil diazotáciou a kopuláciou *m*-nitroanilínu podľa R. Meldolu [14], ďalej redukciou a pôsobením tiofosgénu.

Derivát č. II sa pripravil metódou W. A. Jacobsa a M. Heidelbergera [15], pričom sa vychádzalo z *p*-nitroacetanilidu, ktorý sa redukoval, a vzniknutý *p*-aminoacetanilid sa diazotoval, kopuloval a hydrolyzoval podľa uvedených autorov. Amín sa pôsobením tiofosgénu, ako aj cez ditiokarbamát previedol na izotiokyanát. Tento derivát sa podobne ako predošlý pripravil aj priamou diazotáciou *p*-nitroanilínu [14].

Derivát č. III sa pripravil vychádzajúc z *m*-toluidínu, ktorý sa nitroval; z podielu, ktorý nedestiloval s vodnou parou, získal sa 6-nitro-*m*-toluidín [16], ktorý sa diazotoval a kopuloval s dimetylanilínom. Túto operáciu urobili aj A. I. Kiprianov a I. N. Zmurovová [17]. Vzniknutý nitroderivát sa sírnikom sodným redukoval na amín a tento sa previedol na izotiokyanát.

Derivát č. IV sa pripravil dvoma spôsobmi:

a) Nitráciou *o*-toluidínu v nadbytočnej H_2SO_4 na 4-nitro-*o*-toluidín [18], jeho acetyláciou a potom redukciou, diazotáciou a kopuláciou, hydrolyzou, všetko podľa O. Wallacha [9]. Amín sa nakoniec previedol na izotiokyanát.

b) Kratšia je metóda z *p*-toluidínu, ktorý sa v nadbytku H_2SO_4 nitroval na 2-nitro-*p*-toluidín podľa W. J. Hickinbottoma [18]. Tento sa diazotoval a kopuloval s dimetylanilínom a vzniknutý nitroderivát sa redukoval na amín, ktorý sa previedol na izotiokyanát. Nitrozlúčeninu pripravil i E. Noelting [19] nitráciou 4-metyl-4'-dimetylaminoazobenzénu.

Derivát č. V sa pripravil z *o*-toluidínu, ktorý sa acetyloval [20] a potom nitroval podľa F. Reverdína a P. Crepieuxa [21]. Z reakčného produktu po hydrolyze získal sa preháňaním vodnou parou nedestilujúci 5-nitro-*o*-tolu-

idín. Príprava sa uskutočnila i novšou metódou podľa [22], pričom sa *o*-toluidín acetyloval priamo v reakčnom prostredí.

5-Nitro-*o*-toluidín sa diazotoval a kopuloval s dimetylanilínom. Vzniknutý nitroderivát sa redukoval na amín a tento sa previedol na izotiokyanát.

Derivát č. VI sa pripravil zo 4-nitro-*o*-toluidínu, ktorý sa diazotáciou a kopuláciou s dimetylanilínom previedol na nitroderivát. Tento sa ďalej redukoval na amín, ktorý sa pôsobením tiofosgénu previedol na izotiokyanát.

Príprava sa uskutočnila aj z 2-nitro-*p*-toluidínu, ktorý sa acetyloval, redukoval a vzniknutý 2-amino-4-acetaminotoluén sa diazotoval a kopuloval s dimetylanilínom, ako aj hydrolyzoval na 2-metyl-5-amino-4'-dimetylaminoazobenzén; všetko podľa O. Wallacha [9].

Experimentálna časť syntetická

Všetky body topenia sú nekorigované.

I. Syntéza aminodimetylaminoazobenzénu metódou „nitro“

A. Príprava nitrodimetylaminoazobenzénu

69 g nitroanilínu (75 g nitrotoluidínu) (0,5 mólu) sa za horúca rozpustí v potrebnom množstve HCl zriedenej 1 : 1 (ca 400—600 ml). Vzniknutý roztok sa za intenzívneho miešania vleje do 300 ml vody a ochladí sa na 0 °C. Takto získaná jemná suspenzia sa diazotuje s 34,5 g dusitanu sodného (0,5 mólu) rozpusteného v 100 ml vody. Teplota sa udržiava v medziach 0—3 °C. Počas diazotácie sa hydrochlorid postupne, ako prechádza na diazóniovú soľ, rozpúšťa. Po skončení diazotácie sa roztok odfiltruje od prípadného nerozpustného podielu.

60,5 g dimetylanilínu (0,5 mólu) sa rozpustí v 100 ml koncentrovanej HCl a za intenzívneho miešania sa nechá pritekať do nasýteného roztoku 280—380 g kryštalického octanu sodného (množstvo octanu sodného závisí od množstva pôvodne pridanej HCl). Do tejto suspenzie ochladenej na 0 °C sa za miešania pridá chladený roztok predtým získanej diazóniovej soli tak, aby teplota nestúpila nad 5 °C. Po dvojhodinovom státi sa vylúčená zrazenina odfiltruje, premyje vodou a vysuší. Prekryštalovaním z alkoholu (ca 800—1500 ml) sa získa čistý nitrodimetylaminoazobenzén.

B. Príprava aminodimetylaminoazobenzénu

67,5 g nitrodimetylaminoazobenzénu (71 g metylnitro-dimetylaminoazobenzénu) (0,25 mólu) sa rozpustí v 1500—2000 ml vriaceho alkoholu a pridá sa 235 g kryštalického sírnika sodného rozpusteného v 200 ml vody. Za intenzívneho miešania sa roztok zahrieva 2 hodiny do varu pod spätným chladičom. Prípadný nerozpustný podiel nitrozlučeniný postupne prejde do roztoku za súčasného zafarbenia reakčnej zmesi do tmavohneda. Obsah banky sa potom za silného miešania vleje do 6 l vody, pričom sa vylúči amín, ktorý sa odsaje a premyje vodou. Zrazenina sa rozpustí v minimálnom množstve vriaceho alkoholu (ca 800 ml), pridá sa aktívne uhlie, odsaje sa a nechá sa ochladiť. Po ochladení sa vyzráža aminozlučeninina a zahustením kryštalizačného roztoku sa vylúči azoxyzlučeninina, resp. zmes tejto s aminozlučeninou. Získaná aminozlučeninina sa opätovne prekryštaluje z vriaceho alkoholu.

II. Syntéza aminodimetylaminoazobenzénu acetylovou metódou

A. Príprava aminoacetanilidu

41 g acetylnitroanilínu (44 g metyl-acetylnitroanilínu) (0,25 mólu) sa rozpustí v 250—400 ml alkoholu a po zriedení 500 ml vody sa pridá 45 g železného prášku. Potom sa reakčná zmes zahreje do varu a za ustavičného miešania sa z oddeľovacieho lievika pomaly prikvapkáva 240 ml 33 % kyseliny octovej. Po skončení redukcie sa roztok zahrieva na vodnom kúpeli až do odparenia alkoholu. Nadbytočné železo sa potom odfiltruje a z filtrátu sa vyzráža ďalšie železo pridaním koncentrovaného roztoku potaše do alkalickéj reakcie (pH = 8). Roztok sa za horúca filtruje, zahustí na vodnom kúpeli na objem ca 250 ml, pričom sa z roztoku vylúči príslušný aminoacetanilid (metyl-aminoacetanilid).

B. Príprava acetamino-dimetylaminoazobenzénu

50 g aminoacetanilidu (54 g metyl-aminoacetanilidu) (0,33 mólu) sa rozpustí v 30 ml koncentrovanej HCl a pridá sa 20 ml vody. Získaný roztok sa ochladí na 5 °C a diazotuje sa roztokom 23 g (0,33 mólu) NaNO₂ v 50 ml vody. Diazotačná teplota sa udržiava v rozmedzí 0—5 °C.

80,6 g dimetylanilínu (0,66 mólu) sa rozpustí v 200 ml alkoholu a ochladí sa na 0 °C. Do tohto roztoku sa pomaly za chladenia pridá roztok predtým získanej diazóniovej soli. Po kopulácii sa roztok nechá stáť dve hodiny a vylúčený produkt sa prekryštaluje zo zriedeného alkoholu za prídania aktívneho uhlia.

C. Príprava aminodimetylaminoazobenzénu

27,1 g acetamino-dimetylaminoazobenzénu (28,3 g metyl-acetaminodimetylaminoazobenzénu) (0,1 mólu) sa 1 hodinu zahrieva pod spätným chladičom s 300 ml 25 % kyseliny sírovej. Potom sa roztok zriedi 1000 ml vody a nechá sa ochladiť. Po zalkalizovaní amoniakom sa vyzráža aminodimetylaminoazobenzén, ktorý prekryštalujeme zo zriedeného alkoholu za prídania aktívneho uhlia.

III. Izotiokyanátodimetylaminoazobenzén

12 g aminodimetylaminoazobenzénu (12,6 g metyl-aminodimetylaminoazobenzénu) (0,05 mólu) sa rozpustí v potrebnom množstve chloroformu (70—200 ml) a pomaly sa za ustavičného miešania pridáva do zmesi 6,85 g (0,06 mólu) tiofosfénu, 50 ml chloroformu, 4 g práškovitého uhlíčitanu vápenatého a 150 ml vody. Po pridaní sa reakčná zmes mieša ešte 1 hodinu, oddelí sa chloroformová vrstva a po vysušení chloridom vápenatým sa rozpúšťadlo nechá voľne odpariť. Zrazenina sa rozpustí v 300—500 ml horúceho benzénu a po vysušení chloridom vápenatým sa čistí chromatograficky cez aktivovaný kyslíčnik hlinitý. Ako prvý sa benzénom vymyje izotiokyanát. Benzénový roztok izotiokyanátu sa zahustí na kryštalizáciu a získa sa príslušný izotiokyanátodimetylaminoazobenzén.

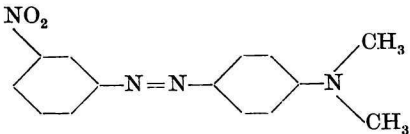
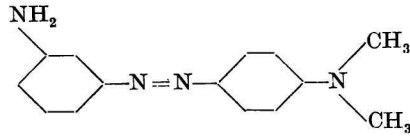
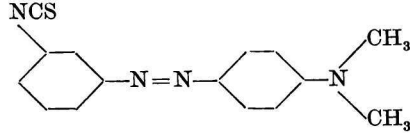
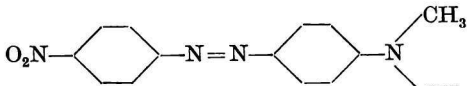
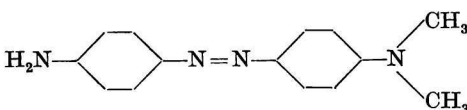
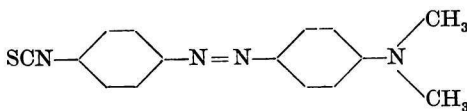
Syntetizované deriváty sú uvedené v tab. 1.

Experimentálna časť spektrálna

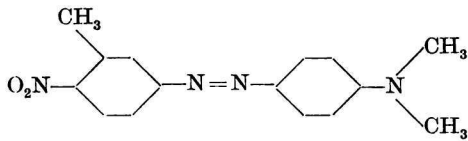
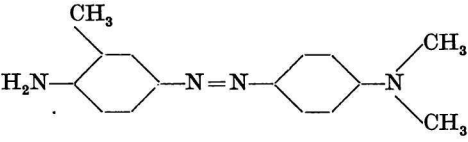
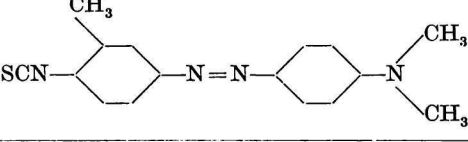
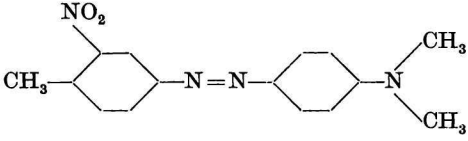
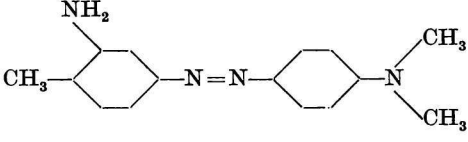
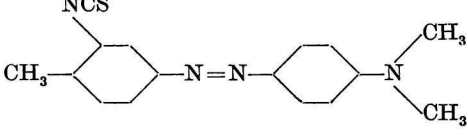
Infračervené spektrá aminodimetylaminoazobenzénov a izotiokyanátodimetylaminoazobenzénov sa sledovali v roztoku chloroformu za použitia dvojlúčového infračerveného spektrofotometra UR-10 Zeiss, Jena. Roztoky sa pripravili v 0,05 molárnej koncentrácii v chloroforme. Táto koncentrácia vyhovuje pre skúmané amíny a izotiokyanáty.

Hrúbka kvety s chloroformovým roztokom látky bola 0,423 mm. Hrúbka kvety s čistým chloroformom bola 0,419 mm.

Tabulka 1

V z o r e c	Farba	B. t. °C	B. t. podľa autora °C	Metóda přípra- vy	Vý- ťažok %	Analýza	Poznámka
	červená	172—173	157—158 (Stesdel, Bauer)	Ia	93		
	žltá, zlato- lesklá	171—172	165—166 (Wallach)	Ib Ic	45,5* 12,5*		*počítané na <i>m</i> -nitro- anilín
	oranžovo- červená	106	—	III	64	pre C ₁₅ H ₁₄ N ₄ S M 282,854 N vypoč. 19,84 % N zist. 19,83 %	
	červená	238—239	230 (Weizmann) 229—230 (Meldola)	Ia	90		
	červená	191—192	186—187 (Wallach) 182—183 (Meldola)	Ib Ic	36,8* 13,4*	pre C ₁₅ H ₁₄ N ₄ S M 282,854 N vypoč. 19,84 % N zist. 19,73 %	*počítané na <i>p</i> -nitro- anilín
	oranžovo- červená	171—172	—	III	62		

Pokrač. t a b. 1

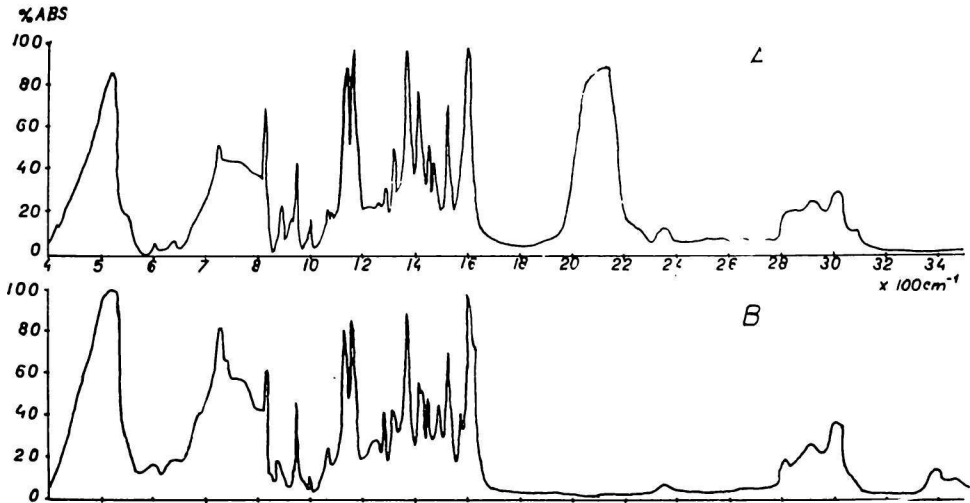
III		karmínovo- červená	158—159	160 (Kiprianov, Zmurová)	Ia	75,5	pre C ₁₅ H ₁₅ N ₄ M 254,326 N vypoč. 22,03 % N zist. 21,91 %
		oranžovo- hnedá	217	—	Ib	46	
		červená	162—163	—	III	66	
IV		tehlovo- červená	148—149	146—147 (Noelting)	Ia	90,5	*počítané na metyl- nitroanilín
		oranžová	225—226	215 (Wallach)	Ib IIc	33,5* 9,5*	
		oranžovo- žltá	122	—	III	78	

Vzorec	Farba	B. t. °C	B. t. podľa autora °C	Metóda prípra- vy	Vý- ťažok %	Analýza	Poznámka
	červená	167—168	—	Ia	72,5	pre C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₂ M 284,326 N vypoč. 19,70 % N zist. 19,40 %	
	oranžová	155—166	—	Ib	45,5	pre C ₁₅ H ₁₈ N ₄ M 254,326 N vypoč. 22,03 % N zist. 21,98 %	
	karmínovo- červená s ocelovo- modrým leskom	129	—	III	77,5	pre C ₁₆ H ₁₆ N ₄ S M 296,880 N vypoč. 18,87 % N zist. 18,91 %	
	červená	170	—	Ia	82,4	pre C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₂ M 284,300 N vypoč. 19,70 % N zist. 19,46 %	
	žltá zlatolesklá	148—149	145 (Wallach)	Ib IIc	46* 11,5*		*počítané na metyl- nitroanilín
	oranžovo- červená	153—154	—	III	80,5	pre C ₁₆ H ₁₆ N ₄ S M 296,880 N vypoč. 18,87 % N zist. 19,00 %	

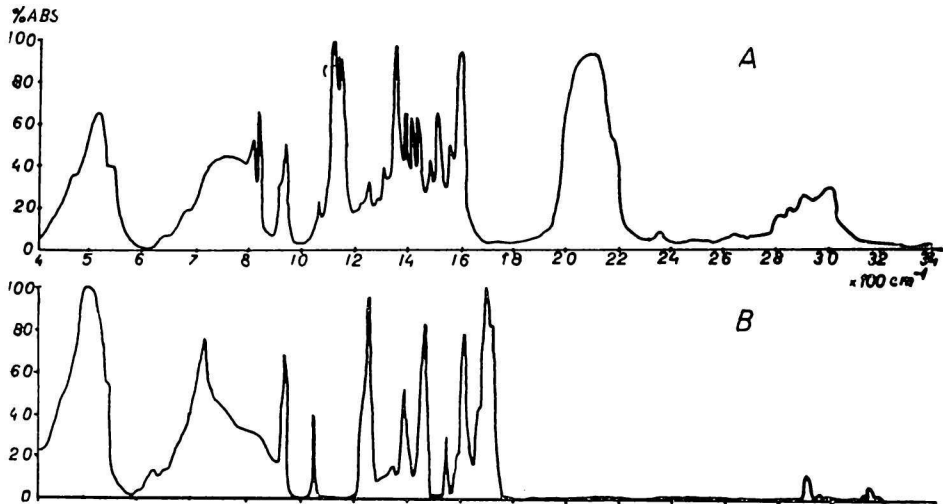
Použil sa chloroform p. a. čistený tesne pred použitím destiláciou cez jenskú kolónu s hlavicoou za zachytávania strednej frakcie.

Infračervené spektrá sa sledovali v oblasti $400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, pričom v oblasti $400\text{--}725\text{ cm}^{-1}$ sa použil KBr hranol a v oblasti $725\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ NaCl hranol.

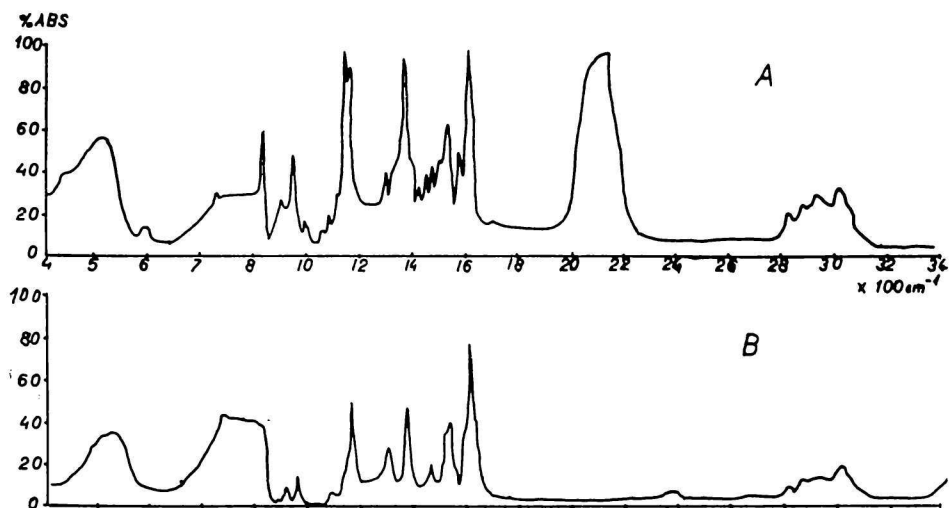
Získané výsledky sú znázornené na grafe 1 až 6.



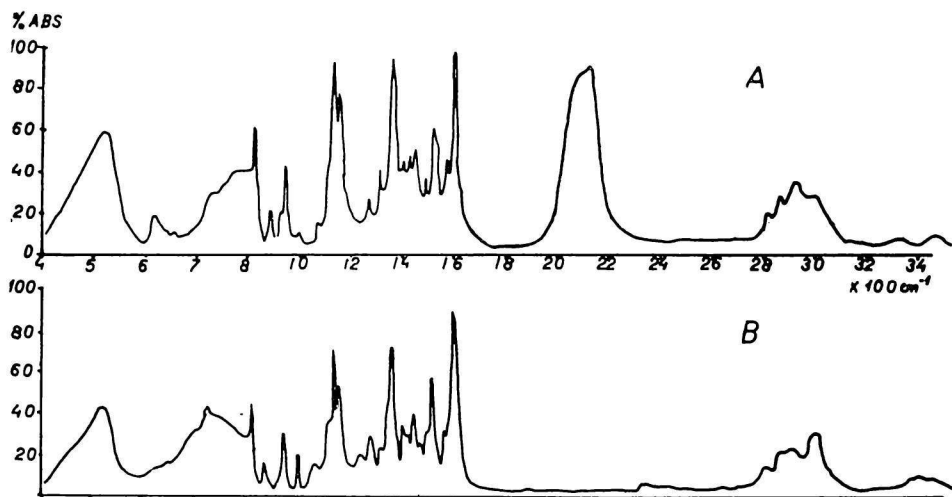
Graf 1. A. 3-izotiokyanáto-4'-dimetylaminoazobenzén,
B. 3-amino-4'-dimetylaminoazobenzén.



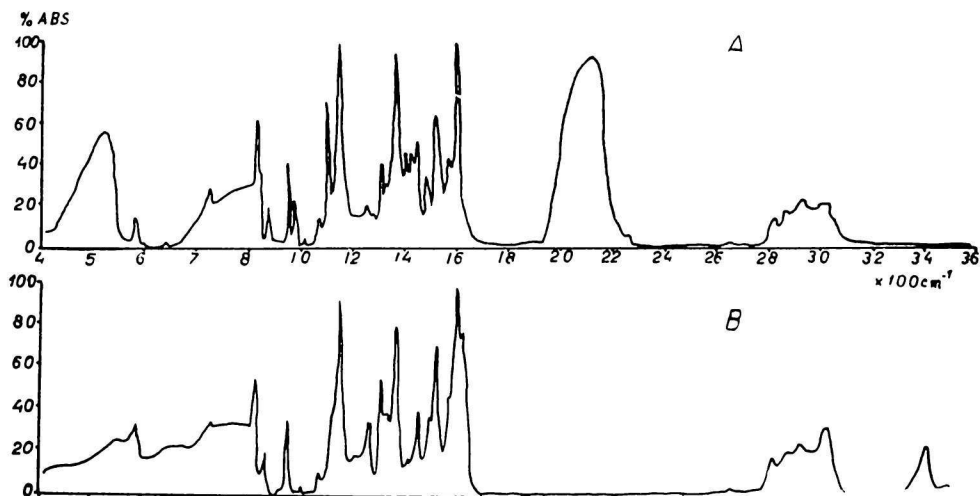
Graf 2. A. 4-izotiokyanáto-4'-dimetylaminoazobenzén,
B. 4-amino-4'-dimetylaminoazobenzén.



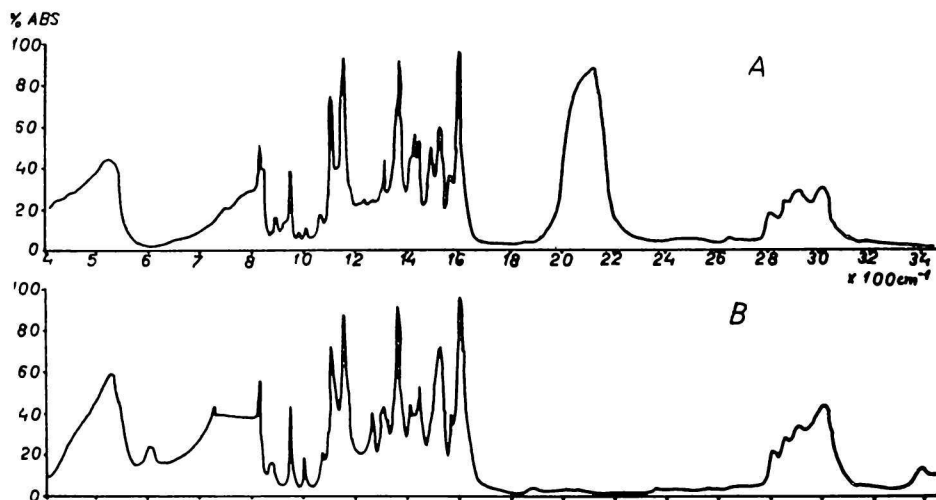
Graf 3. A. 3-metyl-4-izotiokyanáto-4'-dimetylaminoazobenzén,
B. 3-metyl-4-amino-4'-dimetylaminoazobenzén.



Graf 4. A. 3-izotiokyanáto-4-metyl-4'-dimetylaminoazobenzén,
B. 3-amino-4-metyl-4'-dimetylaminoazobenzén.



Graf 5. A. 2-metyl-4-izotiokyanáto-4'-dimetylaminoazobenzén,
B. 2-metyl-4-amino-4'-dimetylaminoazobenzén.



Graf 6. A. 2-metyl-5-izotiokyanáto-4'-dimetylaminoazobenzén,
B. 2-metyl-5-amino-4'-dimetylaminoazobenzén.

Diskusia

Syntetická časť

Celkove možno o syntéze izotiokyanátov dimetylaminoazobenzénu povedať, že postup z príslušných nitroanilínov, resp. nitrotoluidínov priamou diazotáciou a kopoláciou za prítomnosti octanu sodného je oveľa jednoduchší

a výhodnejší. Význam octanu sodného spočíva v jeho ústojnom charaktere, čím zabraňuje vzniku chlórhydrátu nitrodimetylaminoazoderivátu (ktorý by sa nevytlúčil z reakčného prostredia). Súčasne však nadbytočný dimetylanilínhydrochlorid zostáva v roztoku.

Diazotácia a kopolácia nitroanilínov prebieha pomerne s dobrými výťažkami v rozmedzí 70—90 %. Pritom oniečo lepšie výťažky sú pri *m*-nitroanilínoch, čo súvisí s menším znižujúcim vplyvom nitroskupiny na zásaditosť aminoskupiny, v dôsledku čoho sú lepšie výťažky pri samej diazotácii.

Redukcia nitroazozlúčenín na aminoazozlúčeniny pôsobením sírnika sodného prebieha so slabšími výťažkami (33—46 %), čo súvisí so vznikom príslušnej azoxyzlúčeniny ako vedľajšieho produktu.

Metóda cez acetylnitroderivát je zdĺhavá a poskytuje relatívne nízke výťažky.

Vlastná príprava izotiokyanátu prebieha výhodnejšie pôsobením tiofosgénu než metódou cez ditiokarbamát. Výťažky pri pôsobení tiofosgénu sú pomerne vysoké (62—80 %).

Spektrálna časť

Z rozboru jednotlivých maxim skúmaných derivátov v infračervenej oblasti vyplýva:

1. Všetky zlúčeniny sa vyznačujú intenzívnym maximom v oblasti 520—530 cm^{-1} , ktoré prináleží pravdepodobne azobenzénovému skeletu.

2. Izotiokyanáty sa vyznačujú intenzívnym a charakteristickým absorpčným pásom v oblasti 2100 cm^{-1} , čo je v úplnom súlade s novšími údajmi literatúry [23, 24].

Okrem tohto širokého absorpčného pásu sa skúmané izotiokyanáty vyznačujú ďalším menej intenzívnym maximom v oblasti 1430 cm^{-1} , ktoré prináleží zlúčeninám s väzbou síry na uhlík.

Ďakujem inž. dr. Š. Kováčovi, kand. chem. vied, za starostlivú prípravu infračervených spektier.

Súhrn

Práca sa zapodieva syntézou nových neopísaných *m*-izotiokyanatých a *p*-izotiokyanatých derivátov dimetylaminoazobenzénu za účelom sledovania účinku týchto látok na jadrovú hmotu.

Pre prípravu príslušných aminoderivátov najvýhodnejšia je metóda priamej diazotácie nitroanilínov (nitrotoluidínov) a kopolácie s dimetylanilínom. Redukciou takto vzniknutých nitrozlúčenín pripravujú sa príslušné aminoderiváty, z ktorých výhodne vznikajú izotiokyanáty priamym pôsobením tiofosgénu.

Z rozboru infračervených spektier novosyntetizovaných izotiokyanátov vyplýva, že izotiokyanatá skupina prejavuje široký absorpčný pás v oblasti 2100 cm^{-1} , ako aj menšie maximum v oblasti 1430 cm^{-1} .

ЭФИРЫ ИЗОТИОЦИАНОВОЙ КИСЛОТЫ (III)
 ПРИГОТОВЛЕНИЕ *m*- И *p*-ИЗОТИОЦИАНАТОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
 ДИМЕТИЛАМИНОАЗОБЕНЗОЛА

KAMIL ANTOŠ

Кафедра органической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе
 Выводы

В работе описывается синтез новых неопубликованных *m*- и *p*-изотиоцианатовых производных диметиламиноазобензола с той целью, чтобы исследовать действие этих веществ на ядровое вещество.

Для приготовления соответствующих аминодериватов наиболее выгодным способом является метод прямой диазотации нитроанилинов (нитротолуидинов) и копуляции с диметиланилином. Восстановлением таким образом полученных нитросоединений приготавливаются соответствующие аминодериваты, из которых легко получаются эфиры изотиоциановой кислоты прямым действием тиофосгена.

Из анализ инфракрасных спектров новосинтезированных эфиров изотиоциановой кислоты следует, что изотиоцианатовая группа дает широкую область абсорбции в границах 2100 cm^{-1} а также и меньшее максимум в области 1430 cm^{-1} .

Поступило в редакцию 10. 7. 1959 г.

ISOTHIOCYANSÄUREESTER (III)
 HERSTELLUNG VON *m*-UND *p*-ISOTHIOCYANSÄUREDERIVATEN
 DES DIMETHYLAMINOAZOBENZOLS

KAMIL ANTOŠ

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
 in Bratislava

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese neuer und bisher nicht beschriebener *m*- und *p*-Isothiocyansäurederivaten des Dimethylaminoazobenzols zwecks Untersuchung der Wirkung dieser Stoffe auf die Kernmasse.

Für die Herstellung der entsprechenden Aminoderivate ist am vorteilhaftesten die Methode der direkten Diazotierung von Nitroanilinen (Nitrotoluidinen) und die Kupplung mit Dimethylanilin. Durch Reduktion der auf diese Weise entstandenen Nitroverbindungen werden die entsprechenden Aminoderivate hergestellt, aus welchen vorteilhaft die Isothiocyansäureester durch direkte Einwirkung von Thiophosgen entstehen.

Aus der Analyse der Infrarotspektren dieser neusynthetisierten Isothiocyansäureester geht hervor, dass die Isothiocyanatgruppe eine breite Absorptionszone im Gebiete 2100 cm^{-1} , ebenso auch ein kleines Maximum im Gebiete 1430 cm^{-1} ausdrückt.

In die Redaktion eingelangt den 10. 7. 1959

LITERATÚRA

1. Kristián P., Hulka A., Antoš K., Nemeč P., Drobniča L., Chem. zvesti 13, 103 (1959). — 2. Nemeč P., Drobniča L., Antoš K., Hulka A., Kristián P., Biologické práce SAV (Biológia) v tlači. — 3. Cook H. a spolupracovníci, A. J. Cancer 40, 62 (1940). — 4. Miller J. A., Baumann J. A., Cancer Res. 5, 162 (1945). — 5. Nagata Ch., Fukui K., Gann. Japan J. Cancer Res. 46, 346 (1955). — 6. Miller J. A., J. Exptl. Med. 87, 139 (1948). — 7. Miller J. A., Sapp R. W., Miller E. C., Cancer Res. 9, 652 (1949). — 8. Nemeč P., Drobniča L., Antoš K., Kristián P., Hulka A., Horáková K., Neoplasma 2, 207 (1958). — 9. Wallach O., Ann. 234, 363 (1886). — 10. Elbs K., J. prakt. chem. (2) 108, 221 (1924).
11. Dyson G. M., George H. J., J. Chem. Soc. (London) 125, 1702 (1924). — 12. Dyson G. M., Chem. Ind. 30, 934 (1954). — 13. Slotta K. H., Dressler H., Ber. 63, 888 (1930). — 14. Meldola R., J. Chem. Soc. (London) 45, 107 (1884). — 15. Jacobs W. A., Heidelberger M., J. Biol. Chem. 21, 122 (1915). — 16. Noelting E., Stoecklin L., Ber. 24, 564 (1891). — 17. Kiprianov A. I., Zmurova I. N., Ž. obšč. chim. 23, 874 (1953). — 18. Hickinbottom W. J., *Reactions of Organic Compounds*, London 1948, 321. — 19. Noelting E., Ber. 20, 2995 (1888). — 20. Winterfeld K., *Praktikum der organischen präparativen pharmazeutischen Chemie*, Dresden 1950.
21. Reverdín F., Crepieux P., Ber. 33, 2498 (1901). — 22. *Organic Syntheses*, Vol. 35, 1, New York 1955. — 23. Caldow G. L., Thompson H. W., Spektrochim. Acta 13, 212 (1958). — 24. Lieber E., Rao C. N. R., Ramachandran J., Spektrochim. Acta 13, 296 (1959).

Do redakcie došlo 10. 7. 1959

Adresa autora:

Inž. Kamil Antoš, kandidát chemických vied, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.