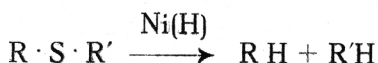


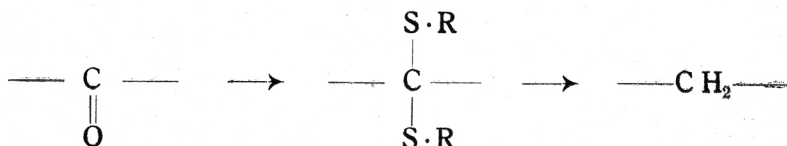
O DJELOVANJU RANEY-NIKLJA NA NEKE AROMATSKE TIOAMIDE

D. Brovet

J. Bougault, E. Cattelain i P. Chabrier¹⁾ su pokazali da Raney-nikalj, prireden na uobičajeni način sadrži još vodika, i da može eliminirati iz organskih sumpornih spojeva tiolnu i tioeternu grupu. Poslije je Mozingo sa suradnicima²⁾ znatno proširio opažanja francuskih autora i pokazao da sam Raney-nikalj uklanja sumpor iz niza različitih organskih spojeva po shemi



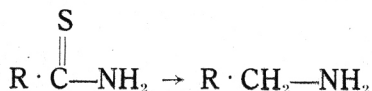
Ova metoda reduktivnog uklanjanja sumpora iz organskih spojeva upotrebljena je kasnije kod rješavanja niza problema u analitičkoj i sintetskoj organskoj kemiji, tako na pr. za redukciju karbonilne grupe³⁾:



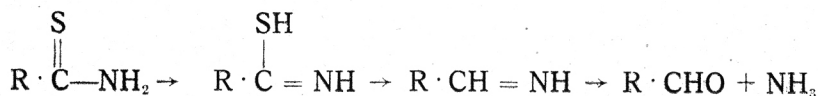
kao i karbonskih kiselina u primarne alkohole⁴⁾:



Kod analognog djelovanja Raney-niklja na tioamide moglo bi se očekivati kao produkt reagiranja primarni amin:



Reagiranjem tiobenzamida i p-metil-tiobenzamida sa Raney-nikljom nastali su međutim aldehidi, benzaldehid, odnosno p-tolilaldehid, i to najvjerojatnije po shemi:



¹⁾ Bull. Soc. chim. [5], 7, 781 (1940).

²⁾ R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris, K. Folkers, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1013 (1943).

³⁾ M. L. Wolfrom i J. V. Karabinos, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 909 (1944).

EKSPERIMENTALNI DIO

Reagiranje tiobenzamida sa Raney-nikljom. K otopini od 130 mg tiobenzamida u 10 cm³ 50% etanola dodano je 2,2 g Raney-niklja*) suspendiranog u apsolutnom etanolu. Iza stajanja smjese kod sobne temperature kroz 24 sata, talog je centrifugiranjem odijeljen, a u otopini je taložen nastali aldehid sa 2,4-dinitro-fenilhidrazinom. Nastali 2,4-dinitrofenilhidrazon sa talištem 236—237° ne daje depresije tališta sa 2,4-dinitro-fenilhidrazonom benzaldehida priređenog uobičajenim putem. Nastalo je 220 mg dinitrofenilhidrazona ili 77% teor. iskorištenja.

Reagiranje p-metil-tiobenzamida sa Raney-nikljom. Pod istim uvjetima reagiranja dobiveno je iz 150 mg p-metil-tiobenzamida 120 mg (42% teor.) 2,4-dinitro-fenilhidrazona p-metil-benzaldehida, sa talištem 243° nakon prekrizalizacije iz etanola.

Za analizu tvar je kristalizirana iz etanola i sušena u vakuumu kroz 2 sata kod 100°.

C₁₄H₁₂O₄N₄ (300,27) N : 18.66% (rač.)

3,216 mg tvari: 0.520 cm³ N₂, (P = 749, t = 21°), N : 18.51% (nad.)

Variiranjem količine dodanog Raney-nikla, temperature, te vremena reagiranja, nije se iskorištenje, obzirom na nastali aldehid, bitno mijenjalo.

KEMIJSKI INSTITUT
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
ZAGREB

Primljeno 7. siječnja 1949.

ABSTRACT

The action of Raney-nickel on some aromatic thioamides

by

Dina Brovet

To a solution of 130 mg. of thio-benzamide in 10 ccm. of 50 p. c. ethanol, 2,2 g. Raney-nickel suspended in absolute ethanol have been added. After standing at room temperature for 24 hours, the precipitate was separated by centrifuging, and the formed benzaldehyde precipitated from the solution by 2,4-dinitrophenylhydrazine. The obtained 2,4-dinitrophenylhydrazone of benzaldehyde (m. p. 236°—237°) shows no lowering of

*) V. Prelog, J. Norymberski i O. Jeger, Helv. 29, 360 (1946).

* Am. Pat. 1,628,190; C. 1927, II, 653; L. W. Cowert, H. Adkins, Am. Soc. 54, 4116 (1932); Ni-Al leguru iz koje se pripravlja Raney-Ni, zahvaljuje ovaj Institut poklonu gosp. M. Raney-a, Chattanooga, USA.

the m. p. if mixed with a preparation of the 2,4-dinitrophenylhydrazone of benzaldehyde prepared in another way. Yield 220 mg. 2,4-dinitrophenylhydrazone of benzaldehyde (77 p. c.)

In a similar way, from 150 mg p-methylthiobenzamide 120 mg 2,4-dinitrophenylhydrazone of p-methylbenzaldehyde (m. p. 243° after recrystallization from ethanol) have been obtained. The formula $C_{14}H_{12}O_4N_4$ was confirmed by analysis (N calculated 18,66 p. c.; found 18,51 p. c.) (Yield 42 p. c.).

Changes in the amount of Raney-nickel, of temperature or of the time during which the substances were reacting, did not appreciably influence the yields.

CHEMICAL INSTITUTE
FACULTY OF SCIENCE
ZAGREB (CROATIA)

[Received, January 7, 1949]