



Revista de la Sociedad Química del Perú

ISSN: 1810-634X

sqperu@gmail.com

Sociedad Química del Perú  
Perú

Angulo-Cornejo, Jorge R.; Ceroni-Galoso, Mario; Lino-Pacheco, María N.; Villanueva-Huerta, Claudia C.; Tovar-Taboada, Carlo Felipe

SÍNTESIS DE 3-NITRO-N -(1,1,3-TRIOXO-1,3-DIHIDRO-2H-1,6,2- BENZOTIAZOL-2-CARBOTIOIL)BENZAMIDA

Revista de la Sociedad Química del Perú, vol. 83, núm. 3, julio-septiembre, 2017, pp. 348-353

Sociedad Química del Perú  
Lima, Perú

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=371953709010>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

## SÍNTESIS DE 3-NITRO-N-(1,1,3-TRIOXO-1,3-DIHI-DRO-2H-1λ<sup>6</sup>,2-BENZOTIAZOL-2-CARBOTIOIL)BENZAMIDA

Jorge R. Angulo-Cornejo<sup>a</sup>, Mario Ceroni-Galoso<sup>a</sup>, María N. Lino-Pacheco<sup>a</sup>,  
Claudia C. Villanueva-Huerta<sup>a</sup>, Carlo Felipe Tovar-Taboada<sup>a</sup>

### RESUMEN

Se ha sintetizado el compuesto 3-nitro-N-(1,1,3-trioxo-1, 3-dihidro- 2H-1λ<sup>6</sup>,2-benzotiazol-2-carbotioil)benzamida que se caracterizado por análisis elemental, espectroscopia infrarroja, resonancia magnética nuclear <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C. La estructura del nuevo compuesto presenta una señal característica en el espectro 1H-RMN del grupo N-H a campos muy desplazados por la presencia de un hidrógeno muy desprotegido a 11,9 ppm, debido a la existencia de puente de hidrógeno entre el C=O del grupo de la sacarina y el grupo N-H.

**Palabras clave:** Benzoiltiourea, Sacarina, 3-Nitro-benzoil, Ligando N, S, O dador.

## SYNTHESIS OF 3-NITRO-N-(1, 1, 3-TRIOXO-1,3-DIHYDRO-2H-1λ<sup>6</sup>,2-BENZOTHIAZOLE-2-CARBOTHIOYL)BENZAMIDE

### ABSTRACT

The novel compound 3-nitro-N-(1, 1, 3-trioxo-1, 3-dihydro-2H-1λ<sup>6</sup>, 2-benzothiazole-2-carbothioyl)benzamide has been synthesized and is characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C. The structure of the new compound shows a characteristic signal in the 1H-NMR spectrum of the NH group to fields highly displaced by the presence of a highly deprotected hydrogen at 11.90 ppm, due to the existence of a hydrogen bond between the C = O of saccharin group and the NH group.

**Key words:** Benzoylthiourea, Saccharin, 3-Nitro benzoyl, Ligand N, S, O donor

### INTRODUCCIÓN

La química de la aciltioureas ha despertado un interés especial por sus potenciales aplicaciones<sup>1</sup>, especialmente por su facilidad para sintetizarlos sin considerar condiciones especiales de temperatura, atmosfera inerte, etc.

<sup>a</sup> Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Av. Germán Amézaga 375, Lima 1, Perú, joracperu@yahoo.es

La importancia que tienen estos compuestos es su estructura que le brinda enormes posibilidades de unión con iones metálicos, debido a que presentan grupos relevantes desde el punto de vista de su naturaleza dura y blanda que le dan importantes propiedades<sup>1,2</sup>. El hecho de coexistir el S (base blanda), O (base dura) y N (base dura) en una misma molécula hace que el comportamiento de estos en el ligando sea moderado.

Angulo y sus colaboradores han realizado importantes estudios en la síntesis de este tipo de compuestos N, S y O dadores y sus complejos metálicos<sup>3,4</sup>.

En la literatura se han observado importantes aplicaciones de las aciltiureas, destacando entre ellas las posibilidades de aplicación en medicina<sup>5</sup>, ya que han demostrado propiedades tuberculostáticas<sup>6</sup>, antibacterianas y antiparasitarias muy notables<sup>7</sup>; lo que ha motivado el interés para combinar las conocidas capacidades de la sacarina y sus derivados con las potencialidades que ofrecen las aciltiureas.

La sacarina es un compuesto heterocíclico que ha sido usado como edulcorante desde 1885; asimismo, es un compuesto de mucha utilidad farmacéutica, tanto como analgésico así como bactericida; adicionalmente, los compuestos metálicos de la sacarina han sido estudiados debido a su potencial uso como antídoto para tratar el envenenamiento con metales tóxicos<sup>8</sup>.

## PARTE EXPERIMENTAL

El punto de fusión fue tomado en un aparato PFUS-150604, el espectro infrarrojo fue tomado en un aparato FT-IR Nicolet iS-10 en los intervalos de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Los espectros del ligando <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C, APT, H,H-COSY, HSQC y HMBC se obtuvieron de un espectrómetro VARIAM MERCURY 400 plus (400 MHz para <sup>1</sup>H y 100 MHz para <sup>13</sup>C en DMSO-d<sub>6</sub>). El análisis elemental se realizó en un Analizador Elemental C, N, H, S Perkin Elmer 2400.

El 3-nitro cloruro de benzoilo, el tiocianato de potasio y la sacarina son reactivos para síntesis mientras el acetonitrilo utilizado como solvente presenta grado HPLC.

### **Síntesis del ligando 3-nitro-N-(1, 1, 3-trioxo-1,3-dihidro- 2H-1λ<sup>6</sup>,2-benzotiazol-2-carbotioil)benzamida**

Se mezclan 0,50 g (2,7 mmol) de cloruro de 3-nitro benzoilo con 0,26 g (2,7 mmol) de tiocianato de potasio en 20 mL de acetonitrilo y se reflujo durante 2 horas, luego se filtró el precipitado de cloruro de potasio y se lavó dos veces con porciones pequeñas de acetonitrilo caliente. A la solución amarilla resultante se le agregó 0,49 g (2,7 mmol) de sacarina en 10 mL de acetonitrilo y 0,38 g (2,7 mmol) de sulfato de sodio anhidro. Toda la mezcla se mantuvo en agitación durante tres horas en baño de hielo, luego se filtró el sulfato de sodio y la solución se dejó reposar hasta la aparición de un precipitado amarillo-naranja. El compuesto fue recrystalizado en una mezcla de acetonitrilo y cloroformo en relación 1:1. Se obtuvo un rendimiento del 56 %. Punto de fusión: 191-193 °C.

Análisis elemental calculado para  $C_{15}H_9O_6N_3S_2$ : C 46,03; H 2,32; N 10,74%. Encontrado: C 46,18 ; H 2,62; N 10,36%.

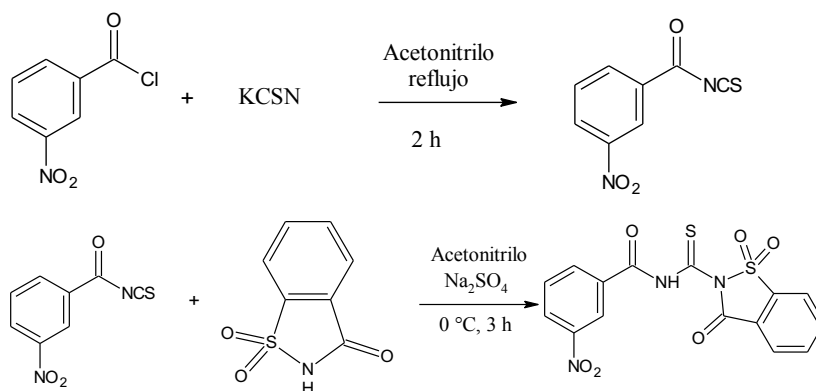
FT-IR ( $cm^{-1}$ ): 3429w (N-H); 3086 w ( $C_{Ph}-H_{aromatico}$ ); 1739 m ( $C=O_{tiourea}$ ); 1691 w ( $C=O_{sac}$ ); 1612 m, 1464 m ( $C=C_{Ph}$ ); 1464 m ( $N-H_{Flexion}$ ); 1348 s ( $C_{Ph}-NO_2$ ); 1215 m ( $C=S$ ); 1128 m ( $S=O$ ).

$^1H$ -RMN (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 11,90 (s, 1H, N-H); 8,61 (s, 1H,  $o$ - $Ph_{NO_2}$ ); 8,46 (J=4Hz, t, 1H,  $p$ - $Ph_{NO_2}$ ); 8,32 (J=6Hz, d, 1H,  $o$ - $Ph_{NO_2}$ ); 8,10 (J=8Hz, d, 1H,  $o$ - $Ph_{sac}$ ); 7,95 (J=6Hz, t, 1H,  $p$ - $Ph_{sac}$ ); 7,94 (J=4Hz, d, 1H,  $o$ - $Ph_{sac}$ ); 7,90 (J=4Hz, t, 1H,  $m$ - $Ph_{sac}$ ); 7,76 (J=8Hz, t, 1H,  $m$ - $Ph_{NO_2}$ ).

$^{13}C\{^1H\} - APT - RMN$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 165,9 (CS); 162,2 (CO); 148,3 ( $C=O_{sac}$ ); 140,5 ( $ipso$ - $Ph_{NO_2}$ ); 135,6 ( $ipso$ - $Ph_{C=O}$ ); 132,8 ( $C_{ipso}-SO_2$ ); 128,9 ( $C_{ipso}-C=O_{sac}$ ); 135,8 ( $p$ - $ipso$ - $Ph_{NO_2}$ ); 130,9 ( $m$ - $ipso$ - $Ph_{NO_2}$ ); 127,7 ( $p$ - $ipso$ - $Ph_{C=O}$ ); 121,3 ( $o$ - $ipso$ - $Ph_{NO_2}$ ); 124,9 ( $o$ - $C_{ipso}-SO_2$ ); 135,3 ( $m$ - $C_{ipso}-SO_2$ ); 134,7 ( $p$ - $C_{ipso}-SO_2$ ); 122,6 ( $o$ - $C_{ipso}-C=O_{sac}$ ).

## DISCUSIÓN Y RESULTADOS

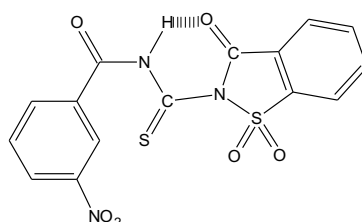
Las reacciones que ocurren para la formación del nuevo ligando 3-Nitro-N-(1,1,3-trioxo-1,3-dihidro-2H-1 $\lambda$ ,6,2-benzotiazol-2-carbotioil)benzamida se muestran en la figura 1.



**Figura 1.** Secuencia de reacciones para obtener 3-nitro-N-(1,1,3-trioxo-1,3-dihidro-2H-1 $\lambda$ ,6,2-benzotiazol-2-carbotioil) benzamida.

Los resultados obtenidos en el espectro FT-IR evidencian la presencia de grupos funcionales característicos de la aroiltiurea: IR  $\nu/\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (N-H) 3429,  $\nu$  (C-H aromático) 3086  $\nu$  (C=O) 1691  $\nu$  (C-NO<sub>2</sub>) 1348  $\nu$  (C=S) 1215 además de los grupos  $\nu$  (C=O) 1739  $\nu$  (S=O) 1128 típicos de la sacarina<sup>9</sup>.

El espectro <sup>1</sup>H-RMN muestra el desplazamiento del grupo N-H a 11,90 ppm característico de las aroiltiureas con aminas primarias<sup>10</sup>. Este desplazamiento a campos bajos se puede explicar mediante la presencia de un enlace puente de hidrógeno intramolecular entre el C=O de la sacarina y el hidrógeno del N-H, tal como se muestra en la figura 2.



**Figura 2.** Estructura de 3-nitro-N-(1,1,3-trioxo-1,3-dihidro- 2H-1λ<sup>6</sup>,2-benzotiazol-2-carbotioil) benzamida.

Este puente de hidrógeno causa un desplazamiento a menor número de onda del grupo C=O de la sacarina (de 1725  $\text{cm}^{-1}$  a 1691  $\text{cm}^{-1}$ ) en el espectro FT-IR<sup>11,12</sup>.

Más información nos dan los espectros RMN <sup>13</sup>C y APT encontrando al grupo C=S a 165,9 ppm y al grupo C=O a 162,2 ppm, estos desplazamientos son próximos a los encontrados para C=S y C=O en varias aroiltiureas sustituidas<sup>13,14</sup> e incluso en aroiltiureas sustituidas con grupos desactivadores como el fluor<sup>4</sup>. También encontramos al grupo C=O de la sacarina a 148,3 ppm y los desplazamientos de los carbonos cuaternarios C1 y C2 a 128,9 ppm y 132,8 ppm, respectivamente.

El análisis elemental confirma la presencia del porcentaje de los elementos que se esperaban obtener, con lo cual se concluye que se ha obtenido un nuevo ligando derivado de las aroiltiureas y de la sacarina cuya estructura está mostrada en la figura 2.

## CONCLUSIONES

Por la reacción del isocianato de 3-nitro-benzoilo y la sacarina se ha obtenido el ligando 3-nitro-N-(1, 1, 3-trioxo-1,3-dihidro-2H-1λ<sup>6</sup>, 2-benzotiazol-2-carbotioil)benzamida, la cual ha sido caracterizada por medio de punto de fusión, análisis elemental, espectroscopia FT-IR y <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C, lo cual ha confirmado la formación de un nuevo compuesto derivado de las aroiltiureas y la sacarina.

Este nuevo ligando, debido a sus propiedades de quelato, podría ser muy reactivo con los iones metálicos de interés como el  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  y  $\text{Ag}^{\text{I}}$ .

## AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a INNOVATE PERU por el financiamiento del contrato N° 364-PNICP-PIBA-2014. Asimismo, al Dr. Lothar Hennig de la Universidad de Leipzig, Alemania, por el registro de los espectros RMN.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Lino MN. Síntesis y caracterización de ligandos quelantes y sus complejos metálicos estructura molecular del complejo bis [N-benzoil-O-metil-N'-(p-nitrofenil)-isoureato] cobre (II). [Tesis de Maestría]. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química; 2000.
2. Anaya F, Angulo-Cornejo J. Extracción de cobre y plata con benzoiltiureas disustituidas. *Rev Per Quím Ing Quím.* 2002; 5(1): 23-28.
3. Angulo-Cornejo J, Ayala-León K, Richter R, Böhlig H, Hennig L, Beyer LZ. Hydrogen Bonds in 1,1-Bis(2-hydroxyethyl)-3-benzoylthiourea and its Nickel(II)- and Copper(II)-Chelate Complexes. *Anorg Allg Chem.* 2005; 631: 3040-3045.
4. Angulo-Cornejo J. Síntesis de ligandos N, O y S dadores y sus complejos metálicos. *Rev Soc Quím Perú.* 2007; 74(3): 249-258.
5. Birkett DP, Jacobine AF. Accelerators for two step adhesive systems. US. WO2014004311 A1, 21 June, 2013
6. Angulo-Cornejo JR, Lino-Pacheco MN, Sosa F, Bazalar D. Acción tuberculostática y antibacteriana de la 1, 1 dietil-3-benzoiltiurea. *Rev Soc Quím Perú.* 2004; 70(4): 184-188.
7. Angulo-Cornejo JR, Lino-Pacheco MN, Quiroz-Huamán R, Bazalar-Velásquez D. 1-(nitro-fenil)-3-benzoiltiurea y 1-(4-nitro-fenil)-3-benzoiltiurea: comparación de la actividad antibacteriana. *Rev Soc Quím Perú.* 2006; 72(3):117- 128.
8. Malic KMA, Haider SZ, Hossain MA, Hursthouse M. Dipotassium Sodium Trisaccharinate Monohydrate,  $\text{*K}_2\text{Na}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3\text{S})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Crystallogr. Sect. C.* 1984; 40: 1696-1698.
9. Arief MMH. Synthesis of some saccharin derivatives of expected biological activity based on N-(Saccharinyl)-acetic acid azide. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.* 1996; 114: 129-134.
10. Hu JH, Yan NP. Crystal Structure and Properties of N-Phenyl-N'-(2-nitrobenzoyl) thiourea. *Asian J Chem.* 2013; 25(16): 9009-9012.
11. Aydin F, Tunoglu N, Aykac D. Synthesis of Two Novel Aroyl Thioureas and Their Use as Anion Binding Receptors. *Asian J Chem.* 2013; 25(5): 2455-2458.
12. Kurt G, Sevgi F, Mercimek B. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of new benzoylthiourea ligands. *Chem Pap.* 2009; 63(5): 548-553.

13. Schroder U, Richter R, Angulo-Cornejo J, Beyer L. Reacción del Bis[n-benzoil-(di)tiouretanato] Níquel(II), con cloruro de tionilo y fosgeno: formación de tiosulfanos, disulfanos y N-etóxicarbonil-cloruro benzimidoílico. *Rev Soc Quím Perú*. 2004; 70(1). 27-38.
14. Angulo-Cornejo J R, Ayala-Leon K, García-Herbosa G, Cuevas-Vicario JV, Diez V, Richter R, et al. Synthesis and structural characterization of N-[4-(2-Hydroxyethyl)-1,2,4-oxathiazinan-3-ylidene]-benzamide and its Mercury(II) Chloride adduct. *Z Naturforsch B*. 2005; 60(9): 945-950.
15. Hennig L, Ayala-León K, Angulo-Cornejo JR, Richter R, Beyer LJ. Fluorine hydrogen short contacts and hydrogen bonds in substituted benzamides. *Fluor Chem*. 2009; 130 (5): 453-460.