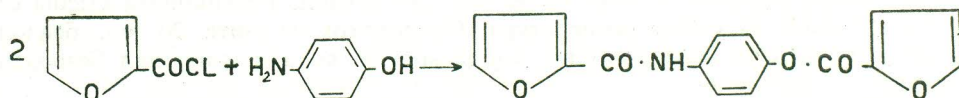


СИНТЕЗА НА 4' — ХИДРОКСИ-5-БРОМ-2-ФУРАНИЛИД

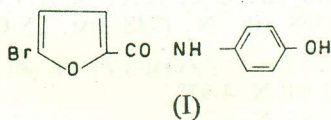
М. Јанчевска

(Примено на 10-X-1965)

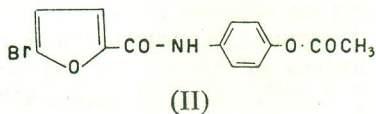
Со поранешните истражувања се утврди дека при ацетирањето на п-аминофенол со 2-фуроил хлорид во алкална средина (10% NaOH, или пиридин) се ацилира истовремено amino и хидроксилната група според реакцијата ⁽¹⁾:



При обидот да се ацилира п-аминофенолот со 5-бром-2-фуроил хлорид при истите реакциски услови, се ацилира само amino групата, додека хидроксилната група останува слободна. Добиеното соединение според анализата ја има следната структура; (I)

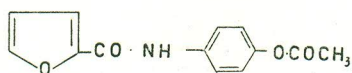


Како доказ за присуството на слободна хидроксилна група во соединението (I), добиен е неговиот ацетилни дериват (II).



Во прилог кон доказот за структурата на соединението (II) е и бромирањето на порано опишаниот ацетилни дериват на 4'-хидрокси-2-фуранилид (III) ⁽¹⁾.

Бромираниот дериват на соединението (III) покажува исти својства како и соединението (II). Смештата од двете супстанции не дава депресија во Т. т. Со тоа е потврден нивниот идентитет.



(III)

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

4'-хидрокси-5-бром-2-фуранилид (I)

5-бром-2-фууроил хлорид се добива со дејство на 5-бром-2-фуранкарбонска киселина⁽²⁾ со вишок на тионил хлорид^(3,4,5) со 90% приход. Т. Вр. 102—103°C, Т. т. 53—54°C.

Во колба со округло дно од 250 мл. и три отвори, снабдена со механичка мешалка, кондензатор и оделителна инка, се раствараат 5,45 г. (0,05 мол) п-аминофенол во 30 мл. сув пиридин. Од оделителна инка се докапува со мешање и ладење во тек на 30 мин. раствор од 20,9 г. (0,1 мол) 5-бром-2-фууроил хлорид во 40 мл. сув бензол. Реакционата смеша се остава 2 саата на собна температура. Со додаток на уште 20 мл. бензол и вода се оделува бензолов слој, кој се мие со вода и суши над безводен натриев сулфат.

По отпарување на растворувачот чврстиот кристален остаток 19,6 г. (70%) со Т. т. 201—203 С. се прекристализира од етанол 96%. Се добиваат безбојни свиленасти иглици со Т. т. 203—204°C.

Анализа:

4,142 мг. Супст. 7,073 мг. CO₂, 0,986 мг. H₂O
3,739 мг. Супст. 0,1568 мл. N₂ (748 мм. 25°C.)

C₁₁H₈NO₃Br (282,098)

Рач: С 46,85 Н 2,84 N 4,97%

Најд.: С 46,60 Н 2,66 N 4,72%

О-ацетил-4'-хидрокси-5-бром-2-фуранилид (II)

Во оладениот раствор од 14 г. (0,05 мол) 4'-хидрокси-5-бром-2-фуранилид во 30 мл. пиридин со мешање и ладење се докапува 20,4 г. (0,2 мол) оцетен анхидрид. Реакционата смеша, после стоење од еден саат на собна температура, се излива во 500 мл. ледена вода. Добиениот безбојен кристален продукт, се филтрира, пере со закиселена вода со HCl и потоа вода и суши во термостатот на температура од 90—100°C. за време од 2 саата. Добиениот сиров продукт 19 г. (90%) со Т. т. 139—140°C. се прекристализира од етанол 96%. Претставува безбојни сјајни плочици со Т. г. 145—146°C.

Анализа:

3,843 мг. Супст. 6,872 мг. CO₂, 1,049 мг. H₂O
 3,175 мг. Супст. 0,1274 мг. N₂ (749 мм. 20°C)

C₁₃H₁₀NO₄Br (324,14)

Рач: С 48,19 Н 3,10 N 4,32%

Најд: С 48,16 Н 3,06 N 4,50%

Бромирање на О-ацетил-4'-хидрокси-2-фуранилид (III)

За бромирање е употребена претходно опишаната апаратура. Во колба од 250 мл. се раствараат 12 г. (0,05 мол) О-ацетил-4'-хидрокси-2-фуранилид во 50 мл. хлороформ. Од оделителната инка се докапува со мешање и ладење 8,7 г. (2,8 мл. 0,1 мол) бром во 15 мл. хлороформ. Реакционата смеша се остава на собна температура 2 саата. Хлороформот се отпарува под намален притисок, а чврстиот остаток 12,4 г. (77,5%) се прекристализира од етанол 96%. Се добиваат безбојни светли плочки со Т. т. 145—146°C.

Смешата од бромираното еоединение и соединението (II) не дава депресија во точката на топењето.

Literatura

1. M. Jančevska, K. Jakopčić i V. Hahn
Croatica Chemica Acta 37 (1965) 62
2. R. M. Whittaker, Rec. trav. Chim. 52 (1933) 352, cit. od Chem. Zentr. (1933) I 3713
3. L. C. Raiford, W. G. Huey J. Org. chem. 6 (1941) 858
4. I. R. Willard, C. S. Hamilton J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 2370—73
5. A. L. Mndžojan ŽOH 16 (1945) 751

ZUSAMMENFASSUNG

SYNTHESE VON 4'-HYDROXY-5-BROM-2-FURANILID

M. Jančevska

Beim Acylierung von 4'-Aminophenol mit 5-Brom-2-Furoylchlorid findet. Die Acylierung nur an der Amino-gruppe statt. Die erhaltene Verbindung 4'-Hydroxy-5-Brom-2-Furanilid (I) stellt farblose, seidengänzende Nadeln vor, Schmp 203—204°C.

Die Anwesenheit der freie Hydroxylgruppe in 4'-Hydroxy-5-Brom-2-Furanilid (I) ist durch Acetlierung nachgewiesen worden. Dabei erhält man 4'-Acetoxy-5-Brom-2-Furanilid (II), farblose Tafeln mit Schmp 145—146°C.

Ebenso bei der Bromierung von 4'-Acetoxy-2-Furanilid (III) bildet sich 4'-Acetoxy-5-Brom-2-Furanilid (II).

Beide Verbindungen geben keine Schmelzpunkts erniedrigung.