

## АЦЕТИЛНИ ДЕРИВАТИ НА НЕКОИ ТИОАНИЛИДИ

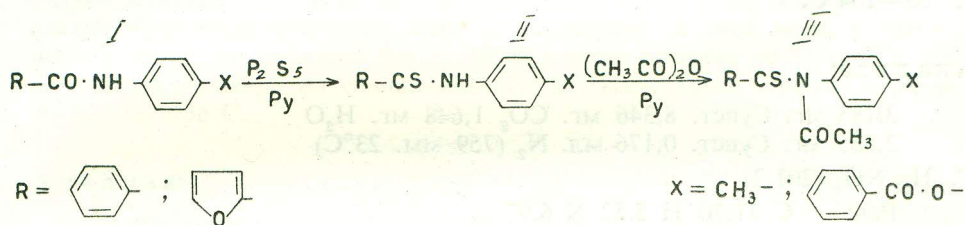
М. Јанчевска

(Примено на 10-X-1965)

Продолжувајќи го истражувањето во подрачјето на тиаомидите се констатира дека тиаомидната група (-CS.NH-) во тиаонилидите лесно се ацетира со анхидрид на оцетната киселина во присуство на пиридин. При тоа се добиваат соодветни N-ацетил тиаодеривати.

При обид да се ацетира амидната група (-CO.NH-) во соодветни анилиди, при исти реакциски услови не се постигна позитивен резултат. Секогаш како краен продукт се добива почетната супстанца.

Синтезата на N-ацетил тиаонилиди се претставува со следната шема:



Анилидите (I) се добиваат по методата на Schotten-Baumann од бензоил, односно 2-фурил-хлорид и соодветен амин (п-аминофенол, п-толуидин) во присуство на 10% воден раствор од NaOH. Добиените анилиди претставуваат безбојни кристални супстанции. Лесно се чистат со прекристализација од ледена оцетна киселина или етанол 96%.

Тиаонилидите (II) се добиваат по методата на Klingsberg и Para <sup>(1)</sup>, со сулфурирање на соодветни анилиди со фосфоренпентасулфид во сув пиридин. Лесно се прекристализираат од етанол 96% и претставуваат жолти кристални соединенија.

При ацетирањето на тиаонилидите (II) со анхидрид на оцетната киселина во пиридин се добиваат соодветни N-ацетил тиаонилиди (III). Со прекристализација од етанол-вода (1:1) се образуваат црвени кристали кои покажуваат извесно снижување во точката на топењето во однос на нивните тиаонилиди,

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

### Синтеза на О, N-добензоил-4'-аминофенол (I)

Соединението е познато уште порано <sup>(2, 3, 4, 5)</sup>. Неговото наједноставно добивање е по методата на Schotten-Baumann.

5,45 г. (0,05 мол) п-аминофенол се раствара во 50 мл. 10% NaOH (во која е претходно додадено малку  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Со мешање и ладење се докапува 13 мл. (0,11 мол) бензоил хлорид оо тек на 15—20 мин. При тоа се издвојува светло сив чврст продукт, кој се филтрира, пере со вода за-алкализирана со NaOH и потоа со вода и суши. Се добива 15,2 г. (95,8%) сиров продукт со Т. т. 230—231°C. Се прекристализира од ледена оцетна киселина. Претставува безбојни тенки призмичи со Т. т. 233—234°C. Лесно се раствара во топол етанол 96%, оцетна киселина, пиридин, не се раствора во вода, петролетер и слабо во бензол и ладен алкохол.

### Синтеза на Н-/2-фууроил/-4'-толуидид (I)

Во раствор од 5,35 г. (0,05 мол) п-толуидид во 50 мл. 10% NaOH со јако мешање и ладење се докапува 6,5 г. (0,05 мол) 2-фууроил хлорид (пресно дестилиран) за време од 15 мин. По стоење од еден саат на собна температура, се издвојува сив чврст продукт, кој се филтрира, пере со вода и суши. Се добива 9,5 г. (94,8%) сиров продукт со Т. т. 98—100°C. Се прекристализира од етанол 96%. Претставува безбојни призмичи со Т. т. 103—104°C.

### Анализа:

3,185 мг. Супст. 8,346 мг.  $\text{CO}_2$  1,648 мг.  $\text{H}_2\text{O}$   
2,885 мг. Супст. 0,176 мл.  $\text{N}_2$  (759 мм. 23°C)

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$  (201,2)

Рач: С 71,70 Н 5,52 N 6,97%

Најд.: С 71,52 Н 5,79 N 6,94%

### Синтеза на О-бензоил-4'-хидрокси-тиобензанилид (II) <sup>(6)</sup>

Се добива по методата на Klingsberg и Para <sup>(1)</sup>.

3,17 г. (0,01 мол) О, N-добензоил-п-аминофенол се раствора при благо загревање во 15 мл. сув пиридин. Во топлиот раствор се додава 1 г. (0,0045 мол) фосфорен пентасулфид и продолжува загревањето на маслена бања на 130°C. во тек на 45 мин. Темноцрвената реакциона смеша се излива во 100 мл. вода. При тоа се одделува жолт кристален продукт кој се остава преку нокна собна температура. Кристалите се филтрираат, перат со заки-селена со HCl вода и потоа со вода и сушат. Се добива 3,35 г. (98,5%) сиров продукт со Т. т. 191—192°C. Се прекристализира од етанол-диоксан (1:1). Претставува жолти призмичи со Т. т. 193—194°C. Се раствара во етанол 96%, пиридин, диоксан. Не се раствора во етер и петролетер.

## Синтеза на N-/2-тиофуроил/-4'-толуидид (II)

Во врелиот раствор од 2,01 г. (0,01 мол) N-/2-фуроил/-4'-толуидид во 10 мл. сув пиридин се додава 1 г. (0,0045 мол) фосфорен пентасулфид. Смешата се загрева до вриење на маслена бања за времс од 45 мин. Потоа се излива во 200 мл. вода. Издвоениот светло сив кристален продукт по стоење преку ноќна собна температура се филтрира, пере со вода и суши. Се добива 2 г. (92%) сиров продукт со Т. т. 81—82°C. Се прекристализира од етанол 96%. Претставува жолти призмичи со Т. т. 83—84°C.

## Анализа:

2,757 мг. Супст. 6,702 мг. CO<sub>2</sub> 1,318 мг. H<sub>2</sub>O  
2,978 мг. Супст. 0,181 мл. N<sub>2</sub> (749 мм. 26°C)

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NOS (217,29)

Рач: С 66,41 Н 5,11 N 6,64%  
Најд.: С 66,34 Н 5,34 N 6,84%

## Синтеза на N-ацетил-О-бензоил-4'-хидрокси-тиобензанилид (III)

Во оладениот раствор од 3,3 г. (0,01 мол) О-бензоил-4'-хидрокси тиобензанилид во 15 мл. пиридин со мешање се докапува 6,1 г. (0,006 мол) оцетен анхидрид. Реакционата смеша се остава два саата на собна температура и потоа се излива во 300 мл. ледена вода. Издвоениот црвен кристален продукт се филтрира, пере со закиселена со HCl вода и потоа со вода и суши. Се добиваат 3,4 г. (90,5%) сиров продукт со Т. т. 132—133°C. Се прекристализира од етанол-вода (1:1). Претставува црвени иглици со Т. т. 135—136°C.

## Анализа:

5,527 мг. Супст. 14,236 мг. CO<sub>2</sub> 2,221 мг. H<sub>2</sub>O  
6,719 мг. Супст. 0,2254 мл. N<sub>2</sub> (7,47 мм. 26°C)

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>S (375,45)

Рач: С 70,46 Н 4,57 N 3,74 S 8,55%  
Најд.: С 70,29 Н 4,50 N 3,76 S 8,49%

## Синтеза на N-ацетил-/2-тиофуроил/-4'-толуидид (III)

2,2 г. (0,01 мол) N-/2-тиофуроил/-4'-толуидид се раствара во 10 мл. пиридин. Со мешање и ладење се докапува 6,1 г. (0,006 мол) оцетен анхидрид. Реакционата смеша се остава на собна температура еден саат и потоа се излива во 500 мл. ледена вода. Издвоениот црвен кристален продукт се филтрира, пере со закиселена со HCl вода и суши. Се добива 2,4 г. (90,3%) сиров продукт со Т. т. 67—68°C. Се прекристализира од етанол-вода (1:1). Се добиваат црвени призмичи со Т. т. 69—70°C.

## А н а л и з а:

3,397 мг. Супст. 8,061 мг. CO<sub>2</sub> 1,608 мг. H<sub>2</sub>O  
 3,152 мг. Супст. 0,147 мл. N<sub>2</sub> (749 мм. 26°C)

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S (259,32)

Рач: C 64,92 H 5,06 N 5,41 S 12,38%

Најд.: C 64,75 H 5,29 N 5,24 S 12,35%

## L I T E R A T U R A

1. E. Klingsberg i Papa, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 4988
2. Ciamician, Silber Ber. 38 1905) 1181
3. Ladenburg Ber. 9 (1876) 1929
4. M. Ikuta, Am. Chem. J. 15 (1893) 39, cit. po Chem. Zentr. (1893) I 52
5. Hübner Ann. 210 (1901) 387
6. M. Jančevska, disertacija, Univerzitet, Skopje 1964 god. 107 str.

## ZUSAMMENFASSUNG

## DIE ACETYLDERIVATE VERSCHIEDENER THIOANILIDE

M. Jančevska

Bei der Acetylierung von O-Benzoyl-4'-Hydroxy-Thiobenzanilid (II) und von N-/2-Thiofuroyl/-4'-Toluidid (II) mit Essigsäure Anhydrid erhält man die entsprechende N-Acetyl-O-Benzoyl-4'-Hydroxy-Thiobenzanilid (III), röte Nadeln mit Schmp 135—136°C, bzw. N-Acetyl-/2-Thiofuroyl/-4'-Toluidid (III), röte Prismen mit Schmp 69—70°C.