

*М. Јанчевска*

## СИНТЕЗА НА ХИДРОКСИАНИЛИДИ НА ТИОБЕНЗОЕВИ И 2-ТИО ФУРАНКАРБОНСКИ КИСЕЛИНИ

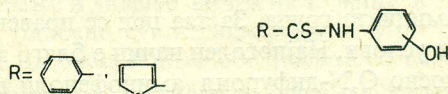
(Примено на 30. IX, 1966 г.)

Историјата на тиаомидите датира од првата половина на 19 век меѓутоа овие соединенија покажале поголема потенцијална вредност како продукти од индустриско и фармацевтско значење дури во последните дваесет години. Овој брз развиток на широка употреба на тиаомидите стимулирала поголем број научници да изнавоѓаат повеќе методи за нивно добивање како и поопширно изучување на нивните физички и хемиски својства.

Од интерес беше да се проучат методите и својствата на тиаомидите со слободна хидроксилна група како и да се направат достапни за понатамошни испитувања и примена.

Од многуте поважни методи за добивање на тиаомиди мал број е користен за добивање на хидрокситиаомиди. Најчесто користена е метода на кондензација на сенфуља со феноли во присуство на  $AlCl_3$  со или без растворител.<sup>1,2</sup> Врз основа на Willgerodt-Kindler-овата реакција некои автори добиле извесен број хидрокситиаомиди со ниско искористување. Во главно со овој начин се добиени само N-дисупституирани хидрокситиаомиди<sup>3,4,5</sup>.

Основна цел на мојата работа беше да се воведо поедноставна и општа метода за добивање на хидрокситиаомиди. Таа метода претставува модифицирана општа метода за добивање на тиаомиди со обработка на соодветни амиди со помош на фосфоренпентасулфид во присуство на сув органски растворител<sup>6,7</sup>. Подрачјето на испитување на хидрокситиаомиди се хидроксианилиди на тиаобензоева и 2-тиофуранкарбонска киселини со следните општи формули:



Сл. 1.

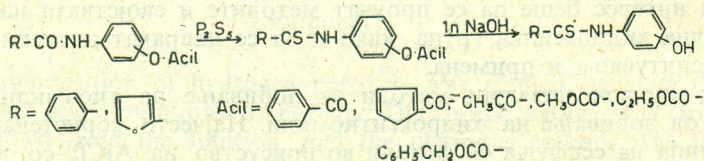
Првите ориентациони обиди за сулфурирање на хидроксианилиди те со помош на фосфоренпентасулфид без претходна заштита на хидроксилната група не дале позитивен резултат. Со варирање на реакцијските услови не можело да се изолира очекуваниот хидрокситиаанилид.



Се добиваат само смолести недефинирани продукти. Затоа требаше да се најде погодна заштита на хидроксилната група во хидроксианилидите при реакција со фосфоренгентасулфид. За заштите доваѓаат во предвид такви заштитни ацил групи кои можат едноставо да се воведат во молекулот на хидроксианилидот и кои после сулфурирање можат лесно да се откинат без да се при тоа оштети образуваната тиаамидна група.

Испитувајќи ги различните заштитни групи се установи дека воведувањето на бензоилен и 2-фуриоилен остаток лесно се изведува и добиените ацилоксианилиди можат успешно да се сулфурираат со помош на фосфоренпентасулфид. Меѓутоа при обид за хидролитичко откинување на овие групи доаѓа и до одделување на сулфур (десулфуризација) односно до разложување на образуваната тиаамидна група. Со понатамошните експерименти се констатира дека за заштита на хидроксилната група во хидроксианилидите при сулфурирањето со помош на фосфоренпентасулфид најпогодно би било да се употребат ацетилната карбометокси карбетоски и карбобензокси групи. Наједноставна и најекономична се покажа методата; заштита со ацетилната група бидејќи таа лесно се воведува во хидроксианилидите, а од друга страна лесно може да се откине од оацетокси-тиоанилидите при умерена базна хидролиза (1п воден раствор NaOH) а да не се промени тиаамидната група.

Реакционите степени кои настануваат при добивањето на хидрокситиоанилидите се дадени со следната шема:

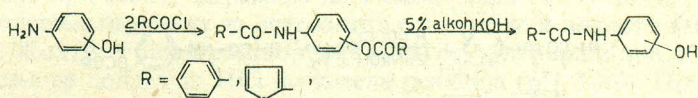


Сл. 2.

Користејќи ја методата на Schotten-Baumann најнапред се приготвуваат малку познати O,N-добензоил односно O,N-дифуриоил аминоксифеноли. При дејство на бензоил односно 2-фуриоил хлорид и соодветен аминоксифенол во раствор од 10% NaOH при енергично мешање и ладење за време од 15 минути се добиваат безбојни кристали од соодветни O,N-диацил деривати со добро искористување. Потоа се врши парцијална хидролиза, односно откинување на ацилниот остаток врзан за хидроксилната група во хидроксианилидот без да се промени амидната група. За таа цел се правени повеќе обиди варирајќи ги реакцијските услови. Најпогоден начин е благо загревање на соодветни O,N-добензоил, односно O,N-дифуриоил аминоксифеноли во 5% алкохолан KOH на водена бања во тек на 20—30 минути. Во почетокот се добива зеленкасто обоен раствор од кој со понатамошно загревање а потоа со ладење се одделуваат безбојни кристали од калиева сол на соодветниот хидроксианилид. Истиот се растворува во ладна вода и се закиселува со воведување на CO<sub>2</sub> до неутрална реакција (pH 7). При тоа се таложат соодветни N-бензоил односно N-фуриоил-аминоксифеноли во приближно квантитативен принос.



Реакцијата е дадена со следната шема:

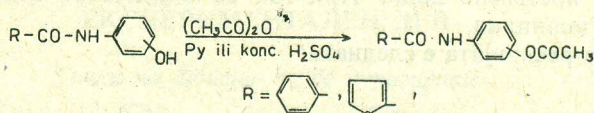


Сл. 3.

Ацилирањето на хидроксилната група во N-бензоил, односно N-фууроил аминоксеноли се постигнува со воведување на ацил групи во присуство на базни или кисели катализатори.

Ацетилирање со анхидрид на оцетната киселина во присуство на пиридин се врши така што одредено количество на N-бензоил односно N-фууроил аминоксенол се растворува во меша од еквивалентно количество анхидрид на оцетната киселина и пиридин и реакционата меша се остава 5—6 саати на собна температура. Потоа се излива во ледена вода и при тоа се одделува безбојен кристален продукт од соодветен ацетокси дериват скоро квантитативно. Ацетилирање со анхидрид на оцетната киселина во присуство на конц. сулфурна киселина се врши така што; одредено количество од соодветен N-бензоил односно N-фууроил аминоксенол се растворува во вишок од оцетен анхидрид со додаток на малку конц. сулфурна киселина (1—2 капки). Добриот раствор се загрева на водена бања околу 15 минути се излива во ледена вода и се одделува безбојен кристален продукт од очекуваниот ацетоксидериват со добар принос.

Реакцијата тече према шемата:



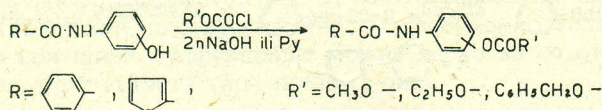
Сл. 4.

Ацилирањето на хидроксилната група во N-бензоил односно N-фууроил аминоксеноли успешно се изведува со примена на метил, етил и бензил хлороформат. При тоа се користи Schotten-Baumann-овата метода. Определено количество на N-бензоил односно N-фууроил аминоксенол се растворува во 2n NaOH и при мешање и ладење во тек на 15 минути се докапува еквивалентно количество метил односно етил хлороформат. При тоа се одделува безбојен кристален продукт од очекуваното соединение со висок принос.

Ацилирањето на хидроксилната група со бензилхлороформат се врши на следниот начин: Во ладен пиридински раствор од еквивалентно количество на N-бензоил односно N-фууроил аминоксенол се мешање и ладење околу 15 минути се докапува еквивалентно количество на бензил хлороформат. Со изливањето на реакционата меша во ледена вода се ослободуваат безбојни кристали од соодветен ацил дериват. Реакцијата се претставува со шемата на сл. 5.



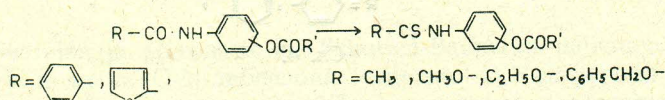
Добиени хидроксианилиди како и нивните ацилдеривати се дадени во таблиците I и II.



Сл. 5.

Сулфурирањето на ацилоксианилидите на бензоевата и 2-фуранкарбонската киселина со помош на фосфоренпентасулфид се врши на следниот начин: Определено количество од ацилоксианилид (0,05—0,1 мол) добро иситнет и осушен се растворува (при слабо загревање на маслена бања) во сув пиридин или диоксан (5-10 мл.). Во топлиот раствор се додава по порции определено количество спрашен фосфоренпентасулфид (0,002—0,004 мол). Реакционата смеша се загрева на маслена бања до вриење околу 30—45 минути, на температура од 100—110°C. за диоксан, или 120—130°C за пиридин. Темноцрвена реакциона смеша потоа се излива во ладна вода (двојно поголем волумен) и се остава преку нок на собна температура, при што се одделува обојен продукт кристален талог (жолто до темнокафијаво) од очекуваниот тиоамид. Сировиот продукт се мие со закиселена со HCl вода (за да се отстрани пиридинот) и потоа се прекристализира од органски растворувач со најчесто добри искористувања. Ако сулфурирањето се врши во бензол или ксилол начинот на работа е сличен на веќе горе опишаниот, само што загревањето на реакционата смеша трае по кратко време (5—10 минути). Потоа брзо се филтрира одвишокот на фосфорниот пентасулфид и се остава црвениот раствор да се постепено лади. При тоа се одделуваат жолти кристали од очекуваниот тиоанилид.

Шема на реакцијата е следната:



Сл. 6.

Ацилокситиоанилиди се дадени во таблицата III.

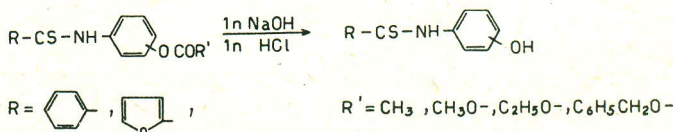
При дејство на разредена ln NaOH настануваат парцијална хидролиза на ацилокситиоанилидите односно до откинување на ацилгрупата врзана за хидроксилната група. Хидролиза со бази е позната како општа метода при при добивање на разни органски соединенија. Во подрачјето на тиоамидите се применува за чистење на истите од примеси. Тиоамидот се растворува во разредена алкална база и се таложи со помош на разредена солна киселина. На тој начин се добива тиоамидот во доста чиста состојба. При овој случај со преталожување на ацилокситиоанилидот настанува истовремено и откинување на ацил групата употребена за заштита на хидроксилната група при сулфурирање на соодветните ацилоксианилиди со помош на фосфоренпентасулфид.



Хидролизата се одвива така што соодветен ацилокситиоанилид се растворува во 1n NaOH при благо загревање на водена бања околу 10—15 минути (за ацетокситиодеривати додека за останалите е потребно и подолго загревање 30—40 минути). Жолтиот базен раствор (pH 8—9) се филтрира и при постојано мешање и ладење се додава 1n HCl до кисела реакција (pH 3—4). При тоа се одделува жолт волуминозен талог, од кој со ладење кристализира соодветен хидрокситиоанилид. Прекристализација најчесто се врши од 50% етанол, а во некои случаи и од вода.

При откинувањето на карбометокси, карбетокси и карбобензокси групи од соодветните ацилокситиоанилиди со помош на разредени бази е забележано дека при закиселување на базниот раствор од тиоанилидот со 1n HCl, покрај издвојување на волуминозниот талог од хидрокситиоанилидот се ослободуваат меурчиња од гас CO<sub>2</sub>, што е доказ дека настанува парцијална хидролиза. Талогот со стоење и ладење кристализира. Добиените хидрокситиоанилиди претставуваат жолти кристални супстанции лесно растворливи во разреден етанол. Тие се дадени во таблица IV.

Хидролизата млже да се претстави со следната шема:



Сл. 7.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

*Точки на топлење не се коригирани*

### N-бензоил-о-аминофенол (I) <sup>8,9,10</sup>

Раствор од 3,17 г (0,01 мол) 0,N-добензоил-о-аминофенол и 30 мл 5% алкохолан КОН се загрева на водена бања 10—15 минути. Акохолот се отпарува на вакуум а остатокот се растворува во 25 мл вода. Во отфилтрираниот алкален раствор се воведува јаглендвееквид до неутрална реакција (pH-7-8). Се добива 2 г. (93,9%) сиров продукт со Т. т. 164—165°C. Со прекристализација од етанол се добиваат безбојни призми со Т. т. 168—169°C.

### N-бензоил-т-аминофенол (II) <sup>11,12</sup>

3,17 г. (0,01 мол) 0,N-добензоил-т-аминофенол се раствара во 25 мл 5% алкохолан КОН и се загрева на водена бања 10 минути. Од растворот со понатамошно затоплување се одделуваат кристали. Алкохол се отпарува во вакуум а остатокот се обработува на горе опишаниот начин. Се добива 1 95 г. (91,6%) сиров продукт со Т. т. 170—171°C. Со прекристализација од етанол се добиваат безбојни призми со Т. т. 173—174°C.



### N-бензоил-р-аминофенол (III) <sup>8,13,14</sup>

Hübner <sup>(8)</sup> го опишува добивањето на ова соединение со загревање на еквимоларни количества од р-аминофенол и бензоилхлорид. Добиениот продукт имал точка топење 227°C. Со понатамошните истражувања од некои автори најдено е да таа одговара на О,N-добензоил-р-аминофенол. При повторување на обидот на Hübner секогаш се добиваше супстанца со точка на топење 232—233°C. Освен тоа нејзината нерастворливост во бази е доказ за образувањето на О,N-добензоил-р-аминофенол. Со помош на парцијална хидролиза со 5% алкохолан КОН од О,N-добензоил-р-аминофенол се добива N-бензоил-р-аминофенол. Начинот на работа е претходно опишан. Се добива 4,2 г. (98,5%) сиров продукт со Т. т. 211—213°C. Со прекристализација од етанол дава безбојни призми со Т. т. 215—216.

### N-фууроил-о-аминофенол (IV) <sup>15</sup>

Raiford и Huey <sup>(15)</sup> го добиле со хидролиза на о-фууроил-аминофенилфуоат со 6% NaOH или уште со редукција на о-нитрофенилфуоат при повисока температура. Најподесен начин е базна хидролиза (со 5% алкохолан КОН) на О,N-дифуроил-о-аминофенол.

2,97 г. (0,01 мол) О,N-дифуроил-о-аминофенол се растворува на ладно во 40 мл. 5% алкохолан КОН. Алкохолот се отпарува во вакуум а остаток се растворува во 30 мл. вода. Во отфилтрираниот раствор се воведува CO<sub>2</sub> до рН 7—8. При тоа се одделува безбојен кристален продукт кој се филтрира и пере со петроетер за да се острани евентуално образуваниот о-фууроилбензоксазол. Се добива, 1,8 г. (88,6%) сиров продукт со Т. т. 158—159°C. Со прекристализација од етанол се образуваат безбојни призми со Т. т. 160—161°C.

### N-фууроил-т-аминофенол (V) <sup>16</sup>

Раствор од 2,97 г. (0,01 мол) О,N-дифуроил-т-аминофенол и 30 мл 5% алкохолан КОН се загрева на водена бања 15 минути. Обработката се врши на веќе опишаниот начин. Се добива 1,7 г. (83,7%) сиров продукт со Т. т. 163—164°C. Со прекристализација од етанол се одделуваат безбојни призми со Т. т. 165—166°C.

### N-фууроил-р-аминофенол (VI) <sup>16</sup>

2,97 г (0,01 мол) О,N-дифуроил-р-аминофенол се раствара во 40 мл 5% алкохолан КОН. Растворот се загрева на умерена водена бања за 15 минути. Алкохолот се отпарува во вакуум а остатокот се обработува по горе опишаниот начин. Се добива 1,9 г. (93%) сиров продукт со Т.т. 215—216°C. Со прекристализација од етанол се добиваат безбојни призми со Т. т. 218-219°C.

### О-ацетил-2'-хидроксибензанилид (VII) <sup>17</sup>

Reiford <sup>(17)</sup> го добил ова соединение со ацетитирање на N-бензоил-о-аминофенол со оцетен анхидрид со додаток на безводен натриев ацетат. Ацетитирање со врши поволно и во присуство на пиридин.



Раствор од 2,13 г. (0,01 мол) N-бензоил-о-аминофенол и смеша од 12 мл. пиридин и оцетниот анхидрид (1:1) се остава на собна температура 4—5 саати. Потоа реакциона смеша се излива во ледена вода. Се одделуваат безбојни кристали од очекуваниот ацетокси дериват. Се добива 2,45 г. (96,7%) сиров продукт со Т. т. 135—136°C. Со прекристализација од етанол дава безбојни иглици со Т. т. 139—140°C. Лесно се раствара во оцетна киселина бензол а не се раствара во вода. Со разредена NaOH се откинува ацетилната група.

о-ацетил-3'-хидрокси-бензанилид (VIII)

2,13 г. (0,01 мол) N-бензоил-*m*-аминофенол се раствара во смеша од 12 мл. пиридин и анхидрид на оцетната киселина (1:1). Растворот се обработува по горе опишаниот начин. Се добива 2,55 г. (97,3%) сиров продукт со Т. т. 126—127°. Со прекристализација од етанаол се добиваат безбојни призми со Т. т. 129—130°C. Лесно се раствара во етанол бензол и пиридин. Не се раствара во етер и петрол-етер.

Анализа: 3,973 мг супст. : 10,289 мг CO<sub>2</sub>; 1,802 мг H<sub>2</sub>O  
5,801 мг супст. : 0,28322 мл N<sub>2</sub> (26° 760 мм)

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> (255,2)

Рач: С 70,65 Н 5,14 N 5,49%  
Најд: С 70,67 Н 5,08 N 5,56%

о-ацетил-4'-хидрокси-бензанилид (IX)<sup>18,9</sup>

Reverdin 18 го добил ова соединение со ацетилирање на N-бензоил *p*-аминофенол со анхидрид на оцетна киселина со додаток на малку конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и при загревање на 120°C за 20—30 минути. Tingle и Williams 19 од *p*-ацетаминифенол и бензил хлорид во присуство на KOH го добиле ова соединение. Ацетилирање на N-бензоил-*p*-аминофенол со успех се проведува со смеша од пиридин и анхидрид на оцетната киселина (1 : 1) по веќе горе опишаниот начин. Се добива 2,5 г. (98%) сиров продукт со Т. т. 168—169°C. Со прекристализација од ледена оцетна киселина дава безбојни иглици со Т. т. 170—171°C. Се раствара во оцетна киселина, бензол, етанол, не се раствара во лигроин, вода и натриев карбонат.

о-карбометокси-2'-хидрокси-бензанилид (X)

Во ладен раствор од 2,13 г. (0 01 mol) N-бензол-о-аминофенол и 10 мл 2*n* NaOH со механичко мешање се докапува 3 мл. етилхлороформат за 15 минути. При тоа се добива 2,7 г. (94.7%) сиров безбојен продукт. Со прекристализација од етанол дава безбојни иглици со Т. т. 122—123°C.

Анализа: 5,449 мг. супст. 13,325 мг CO<sub>2</sub> 2 491 мг H<sub>2</sub>O  
5,207 мг супст. 0,23716 мл. N<sub>2</sub> (25°C 747 мм)

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (271,2)

Рач: С 66,48 Н 4,84 N 5,17%  
Најд: С 66,73 Н 5,2 N 5,13%



о-карбетокси-2<sup>1</sup>-хидрокси-бензанилид (XI)

2,13 г. (0,01 mol) N-бензоил-о-аминофенол се раствара во 7 мл. 2n NaOH и со мешање и ладење за време од 15 минути се докапува 3 мл. етилхлороформат (0,011 mol). После мешање од половина саат образуваниот продукт се стврднува. Се пере со NaOH заалкализирана вода и потоа со вода и суши. Се добива 2,6 г. (91,2%) сиров продукт со Т. т. 68—69°C. Со прекристализација од етанол-вода (2 : 1) се добиваат безбојни иглици со Т. т. 69—70°C.

Анализа: 3,632 мг. Супст. 8,952 мг CO<sub>2</sub>; 1,810 мг H<sub>2</sub>O  
3,965 мг. супст. 0,1764 мг N<sub>2</sub> (26°C 740 мм)

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> (285,3)

Рач: С 67,42 Н 5,31 N 4,92%

Најд: С 67,26 Н 5,57 N 5,04%

О-карбетокси-3<sup>1</sup>-хидрокси-бензанилид (XII)

2,13 г. (0,01 mol) N-бензоил-*m*-аминофенол се раствара во 7 мл. 2n NaOH и со мешање и ладење за 15 минута се докапува 3 мл. етилхлороформат (0,011 mol). Најнапред се образува бела емулзија која после кусо време се очврснува. Мешање и ладење се наставуе уште пола саат. Се добива 2,55 г. (89%) сиров продукт со Т. т. 80—81°C. Со прекристализација од етанол (50%) се образуваат долги призми со Т. т. 85—86°C.

Анализа: 17,800 мг. супст. 0,0441 мг CO<sub>2</sub> 0,0088 мг. H<sub>2</sub>O  
4,791 мг. супст. 0,22344 мл. N<sub>2</sub> (27°C 744 мм)

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> (285,304)

Рач: С 67,42 Н 5,31 N 4,92%

Најд: С 67,61 Н 5,53 N 5,19%

о-карбетокси-4<sup>1</sup>-хидрокси-бензанилид (XIII) <sup>20</sup>

Merck 20 го добил ова соединение кога во алкохолен раствор од N-бензоил-*p*-аминофенол докапувал одредено количество од етилхлороформат со додаток на натриев алкохолат. Наједноставно се добива по метода на Shottenn—Baumann. 2,13 г. (0,01 mol) N-бензоил-*p*-аминофенол се раствара во 10 мл 2n NaOH и со мешање и ладење за време од 15 минути се докапува 3 мл. (0,011 mol) етилхлороформат. Добиен безбојен кристален продукт, 2,65 г. (92,9%) се прекристализира од етанол и дава безбојни иглици со Т. т. 182—183°C.

о-карбобензкси-2<sup>1</sup>-хидрокси-бензанилид (XIV)

Во раствор од 2,13 г. (0,01 mol) N-бензоил-о-аминофенол и 10 мл. пиридин со мешање и ладење се докапува еквимоларна количина 2,2 г. (0,01 mol) бензилхлороформат 85%. Мешање и ладење продолжува уште половина



саат и потоа реакционата смеша се излива во ледена вода. Се образува сивкаст мек продукт кој со ладење кристализира. Се добива 3,2 г. (94,8%) сиров продукт со Т. т. 93—94°C. Со прекристализација од етанол дава безбојни светли иглици со Т. т. 98—99°C.

Анализа: 2,638 мг супст. 7,051 мг CO<sub>2</sub>; 1,211 мг H<sub>2</sub>O  
3,480 мг супст. 0,1274 мл. N<sub>2</sub> (26°C 750 мм)

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (347,37)

Рач: С 72,68 Н 4,94 N 4,04%

Најд: С 72,94 Н 5,13 N 4,12%

#### О - карбо бензокси - 4'-хидрокси - бензанилид (XV)

Во раствор од 2,13 г. (0,01 mol) N-бензоил-р-аминофенол и 10 мл пиридин со мешање и ладење се докапува за време од 15 минути 2,2 г. (0,01 mol) бензилхлороформат 85%. Реакциона смеша се меша со ладење уште пола саат и се излива во ледена вода. Се одделува безбојен кристален продукт 3,25 г. (93,5%) со Т. т. 158—160°C. Со прекристализација од етанол дава безбојни призми со Т. т. 161—162°C.

Анализа: 4,606 мг супст. 12,248 мг CO<sub>2</sub>; 1,988 мг H<sub>2</sub>O  
4,760 мг супст. 0,1666 мл. N<sub>2</sub> (761 мм 24°C)

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (347,37)

Рач: С 72,57 Н 4,94 N 4,04%

Најд: С 72,57 Н 4,83 N 4,03%

#### О, N-дибензоил-о-аминофенол (XVI) <sup>21</sup>

5,45 г. (0,05 mol) о-аминофенол се раствара во 50 мл. 10% NaOH (во кој се додава малку Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (за да се спречи оксидација на о-аминофенолот). Со енергично мешање и ладење се докапува за време од 15—20 минути 13 мл. (0,11 mol) бензоил хлорид (свежо. предестилиран) Се одделува светло кафен кристален продукт кој се пере со вода зааклализирана со NaOH и потоа со вода. Се добива 15,1 г. (95,2%) сиров продукт, со Т. т. 178—179°C. Со прекристализација од ледена оцетна киселина претставува безбојни долги призми со Т. т. 182—183°C. Лесно се раствара во врел бензол, пиридин, оцетна киселина, не се раствара во петролетер, а слабо во етанол и ладен бензол.

#### О, N-дибензоил-т-аминофенол (XVII) <sup>22</sup>

Во раствор од 5,45 г. (0,05 mol) т-аминофенол и 50 мл. 10% NaOH се докапува со мешање и ладење за 15 минути 13 мл. (0,11 mol) бензоил хлорид. Се добива сив чврст продукт 14,5 г. (91%) со Т. т. 147—150°C. Со прекристализација од оцетна киселина дава безбојни плочки со Т. т. 153—154°C. Се раствара во алкохол оцетна киселина, не се раствара во петролетер.



О, N-дибензоил-р-аминофенол (XVIII)<sup>21,22</sup>

5,45 г. (0,05 mol) р-аминофенол се раствара во 50 мл. 10% NaOH и со мешање и ладење се докапува 13 мл. (0,11) бензоилхлорид за 15 минути. Се добива 15,2 г. (95,8%) сиров продукт со Т. т. 230—231°C. Со прекристализација од ледена оцетна киселина дава безбојни призми со Т. т. 233—234°C. Лесно се раствара во етанол, оцетна киселина, не се раствара во вода, петролетер и бензол.

## о-ацетил-2'-хидроксифуранилид (XIX)

2 г. (0,01 mol) N-фуроил-о-аминофенол се раствара во смеша од еквивалентно количество пиридин и анхидрид на оцетна киселина 10 мл (1:1). После стојење на реакциона смеша, од 5—6 саати на собна температура, се излива во ледена вода. Се одделува безнојен кристален продукт кој се пере со вода закиселена со солна киселина и потоа со вода. Се добива 2 г. (81,3%) сиров продукт со Т. т. 87—88°C. Со прекристализација од етанол-вода (2:1) дава безнојни свиленасти иглици со Т. т. 89—90°C.

Анализа: 4,681 мг супст. 10,943 мг CO<sub>2</sub> 1,767 мг H<sub>2</sub>O  
5,160 мг супст. 0,25186 мл N<sub>2</sub> (27°C 756 мм)

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> (245,4)

Рач: C 63,72 H 4,52 N 5,72%

Најд: C 63,79 H 4,22 N 5,52%

## о-ацетил-3'-хидроксифуранилид (XX)

2 г. (0,01 mol) N-фуроил-т-аминофенол се раствара во 10 мл. смеша од пиридин и оцетен анхидрид (1:1) и обидот се наставува како е веќе опишано погоре. Се добива 2,3 г. (94%) сиров продукт со Т. т. 102—103°C. Со прекристализација од етанол дава безбојни иглици со Т. т. 105—106°C.

Анализа: 5,317 мг супст. 12,381 мг CO<sub>2</sub> 2,105 мг H<sub>2</sub>O  
4,678 мг супст. 0,23814 мл. N<sub>2</sub> (24°C 743 мм)

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> (245,4)

Рач: C 63,72 H 4,53 N 5,72%

Најд: C 63,54 H 4,43 N 5,72%

## о-ацетил-4'-хидроксифуранилид (XXI)

Раствор од 2 г. (0,01 mol) N-фуроил-р-аминофенол и 10 мл. смеша од еднакви количества пиридин и оцетен анхидрид се остава на собна температура 4-5 саати. Со изливање на реакциона смеша во ледена вода се добива безбојен кристален продукт. (2,42 г.; 96,3%) со Т. т. 176—178°C. Со прекристализација од етанол дава светли ливчина со Т. т. 179—180°C. Лесно се раствара во етанол, пиридин, бензол, оцетна киселина, не се раствара во вода и етер.

Анализа: 5,448 мг супст. 12,728 мг CO<sub>2</sub>; 2,225 мг H<sub>2</sub>O  
6,201 мг супст. 0,31164 мл. N<sub>2</sub> (25°C 755 мм)



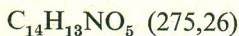


Рач: С 63,72 Н 4,53 N 5,72%  
Најд: С 63,76 Н 4,57 N 5,72%

#### О карбетокси-2'-хидроксифуранилид (XXII)

Во раствор од 4,06 г. (0,02 mol) N-фурил-о-аминофенол и 14 мл. 2n NaOH со мешање и ладење се докапува 4 мл. (0,022 mol) етихлороформат за време од 15 минути. Реакциона смеша се меша уште пола саат и добиена безбојна кристална маса се филтрира, пере и суши. Се добива 5 г. (90,9%) сиров продукт со Т.т. 93—94°C. Со прекристализација од етанол-вода (3 : 1) дава безбојни призми со Т.т. 95—96°C.

Анализа: 4,374 мг супст. 9,813 мг CO<sub>2</sub> 1,811 мг H<sub>2</sub>O  
4,476 мг супст. 0,2058 мл. N<sub>2</sub> (25°C 748 мм)

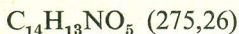


Рач: С 61,14 Н 4,77 N 5,09%  
Најд: С 61,23 Н 4,63 N 5,19%

#### О карбетокси-4'-хидроксифуранилид (XXIII)

4,06 г. (0,02 mol) N-фурил-р-аминофенол се раствара во 14 мл. 2n NaOH. Со мешање и ладење се докапува 4 мл. (0,022 mol) етилхлороформат за време од 15 минути. Обработката се врши по веќе горе опишаниот начин. Се добива 5,2 г. (94,5%) сиров продукт со Т.т. 137—138°C. Со прекристализација од етанол претставува безбојни иглици со Т.т. 139—140°C.

Анализа: 25,347 мг супст. 0,0569 мг CO<sub>2</sub> 0,0104 г H<sub>2</sub>O  
4,956 мг супст. 0,22246 мл. N<sub>2</sub> (21°C 759 мм)



Рач: С 61,14 Н 4,77 N 5,09%  
Најд: С 61,26 Н 4,59 N 5,20%

#### О-карбобензокси-4'-хидроксифуранилид (XXIV)

2,03 г. (0,01 mol) N-фурил-р-аминофенол се раствара во 6 мл. пиридин. Со мешање и ладење се докапува 2,2 г. (0,01 mol) бензилхлороформат за 15 минути. Реакциона смеша се меша уште еден саат и се излива во ледена вода. Се одделува сивкаст продукт кој се филтрира пере со вода со HCl закиселена и потоа со вода и суши. Се добива 2,25 г. (96,38%) сиров продукт со Т.т. 131—133°C. Со прекристализација од етанол се добиваат светли иглици со Т.т. 136—137°C.

Анализа: 5,178 мг супст. 12,904 мг CO<sub>2</sub> 2,061 мг H<sub>2</sub>O  
7,063 мг супст. 0,25774 мл. N<sub>2</sub> (20°C 758 мм)



Рач: С 67,71 Н 4,49 N 4,16%  
Најд: С 68,01 Н 4,45 N 4,24%



О, N-дифуроил-о-аминофенол (XXV) <sup>15</sup>

Raiford и Нyeu (15) го добиваат ова соединение а<sub>90</sub> на раствор од о-аминофенол и пиридин или диоксан се дејствува со определено количество на фууроилхлорид. И овдека методата на Schotten—Baumann се покажа многу ефикасна. 6,0 г. (0,055 mol) о-аминофенол се раствара во 50 мл. 10% NaOH. Со ладење и мешање се докапува 13,05 г. (0,1 mol) фууроил хлорид (свежо приготвен) за 15 минути. Мешањето се наставува еден саат. Се одделува сив кристален продукт 12 г. (73,4%) со Т. т. 110—111°C. Со прекристализација од 50% етанол дава безбојни иглици со Т. т. 114—115°C. Се ратсвара во етанол, оцетна киселина, пиридин, диоксан а не се раствара во етер и петролетер.

О-N-дифуроил-т-аминофенол (XXVI) <sup>16</sup>

6 г. (0,055 mol) т-аминофенол се раствара во 50 мл. 10% NaOH. Со мешање и ладење се докапува 13,5 г. (0,1 mol) фууроил хлорид и реакцијата се продолжува по горе опишаниот начин. Се добива 12,7 г. (77,6%) сиров продукт со Т. т. 100—101°C. Со прекристализација од етанол дава безбојни иглици со Т. т. 104—105°C. Лесно се раствара во бензол, етанол, оцетна киселина, не се раствара во петрол етер и вода.

О, N-дифуроил-р-аминофенол (XXVII) <sup>16</sup>

Во раствор од 6 г. (0,055 mol) р-аминофенол и 50 мл. 10% NaOH се докапува со мешање и ладење 13,5 г. (0,1 mol) фууроил хлорид за време од 15 минути. Реакциона смеша се меша уште еден саат и потоа се одделува чврст продукт кој се пере и суши. Се добива 13,5 г. (80%) сиров продукт со Т. т. 180—181°C. Со прекристализација од етанол претставува безбојни иглици со Т. т. 184—185°C. Лесно се раствара во етанол, бензол, пиридин, оцетна киселина, не се раствара во петролетер.

## О-ацетил-2'-хидрокси-тиобензанилид (XXVIII)

Во топол раствор од 2,55 г. (0,01 mol) О-ацетил-2'-хидрокси-бензанилид и 15 мл. сув ксилол се додава на два пати 2,22 г. (0,01 mol) спрашен фосфорен пентасулфид. После загревање на реакциона смеша до вриење (на маслена бања) за време од 5—10 минути брзо се филтрира и се остава да кристализира. Се одделуваат жолтеникави кристали кои со перење со ксилол стануваат по светли. Се добива 2,6 г. (96%) сиров продукт со Т. т. 21—22°C. Со прекристализација од етанол дава жолти призмичи со Т. т. 124—125°C.

Анализа: 4,403 мг супст. 10,734 мг CO<sub>2</sub> 4,883 мг H<sub>2</sub>O  
4,521 мг супст. 0,19404 мл N<sub>2</sub> (20°C 763 мм)

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S (271,34)

Рач: C 66,48 H 4,84 N 5,17%

Најд: C 66,53 H 4,79 N 5,02%

Обидот се врши успешно и во сув бензол, додека во растворувачите пиридин и диоксан искористувања се знатно ниски.



### О-ацетил-3'-хидрокси-тиобензанилид (XXXIX)

1,25 г. (0,005 mol) О-ацетил-3'-хидроксибензанилид се раствара при умерено загревање на маслена бања во 5 мл. сув пиридин. Во малку оладениот раствор се додава 0,44 г. (0,002 mol)  $P_2S_5$  и продолжува загревање на маслена бања на  $t^\circ$ . од  $120^\circ C$ . за време од 45 минути. Реакционата смеша преминува од жолта во оранж, црвена и на крај темно црвена. Со изливање на истата во ладна вода (двојно поголем волумен) се одделува светло кафијав продукт кој се остава преку ноќ. Кристалниот талог се филтрира пере со вода закиселена со  $HCl$  и потоа со вода и суши. Се добива 1,2 г. (88,7%) сиров продукт со Т. т.  $132-134^\circ C$ . Со прекристализација од етанол дава светло жолти иглици со Т. т.  $135-136^\circ C$ .

Анализа: 4,584 мг супст. 11,125 мг  $CO_2$  1,921 мг  $H_2O$   
5,206 мг супст. 0,24598 мл  $N_2$  ( $26^\circ C$  744 мм)

$C_{15}H_{13}NO_2S$  (271,34)

Рач: С 66,48 Н 4,84 Н 5,17 S 11,83%  
Најд: С 66,23 Н 4,69 Н 5,28 S 12,24%

### О-ацетил-4'-хидрокси-тиобензанилид (XXX)

1,35 г. (0,005 mol) О-ацетил-4'-хидрокси бензинилид се раствара во 5 мл. сув пиридин. Во раствор се додава 0,44 г. (0,002 mol)  $P_2S_5$  и реакциона смеша се загрева на маслена бања на температура од  $120^\circ C$ . за време од 45 минути. Бојата на растворот преминува од жолта во црвена и темно црвена. Со изливање на врелиот раствор во вода се одделува темно кафијаво масло кое набргу кристализира. во темно кафијава кристална маса. Се добива 1,3 г (95,8%) сиров продукт со Т. т.  $146-148^\circ C$ . Со прекристализација од етанол дава жолти иглици со Т. т.  $152-153^\circ C$ .

Анализа: 3,608 мг супст. 8,826 мг  $CO_2$  1,484 мг  $H_2O$   
5,101 мг супст. 0,21952 мл  $N_2$  ( $25^\circ C$  755 мм)

$C_{15}H_{13}NO_2S$  (271,34)

Рач: С 66,48 Н 4,84 Н 5,17 S 11,83%  
Најд: С 66,75 Н 4,60 Н 4,90 S 12,01%

### О-карбетокси-3'-хидрокси-тиобензанилид (XXXI)

2,85 г. (0,01 mol) О-карбетокси-3'-хидроксибензанилид се раствара во 5 мл. сув пиридин при умерено загревање на маслена бања. Во топлиот раствор се додава 0,88 г. (0,004 mol) спрашен  $P_2S_5$  и продолжува загревање на маслена бања на температура од  $130^\circ C$ . за време од 45 минути. Со изливање на реакционата смеша во ладна вода се одделува жолто масло које со ладење кристализира. Со преталожување од бензол и петролетер се добива 2,4 г. (80%) сиров продукт со Т. т.  $56-57^\circ C$ . Со неколку прекристализацији од бензол и петролетер се добива во вид на жолти призми со Т. т.  $57-58^\circ C$ .



Анализа: 3,542 мг супст. 8 306 мг  $\text{CO}_2$  1 655 мг  $\text{H}_2\text{O}$   
3,228 мг супст. 0,1421 мл.  $\text{N}_2$  (28°C 748 мм)

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$  (301,37)

Рач: С 63,84 Н 5,02 N 4,65%

Најд: С 63,99 Н 5,22 N 4,91%

Обидот се врши и во сув бензол. Со загревање на реакционата смеша до вриење за време од 15 минути се филтрира и се остава да кристализира. До кристализација доаѓа со додаток на петролетер и со триење на ѕидовите на посудата. Се добива 2,65 г (90,5%) сиров продукт со Т. т. 56—57°C. Со растварање во бензол и со таложење со петрол-етер се добива светло жолт кристален продукт. со Т. т. 57—58°C.

#### О-карбетокси-4'-хидрокси-тиобензанилид (XXXII)

2,85 г. (0,01 mol) О-карбетокси-4'-хидрокси-бензанилид се раствара во 10 мл. сув пиридин при умерено загревање на маслена бања. Во малку оладениот раствор се додава 0,88 г. (0,004 mol)  $\text{P}_2\text{S}_5$ . Загревањето се продолжува на маслена бања на 130°C за време од 45 минути. Со истурање на темноцрвена реакциона смеша во вода, се излучуваат жолти кристали кои се оставаат преку ноќ. Се добива 2,85 г. (94,7%) сиров продукт со Т. т. 126—127°C. Со прекристализација од етонол претставува жолти плочици со Т. т. 129—130°C.

Анализа: 20,597 мг супст. 0,0484 мг  $\text{CO}_2$ ; 0,0097 мг  $\text{H}_2\text{O}$   
5,288 мг. супст 0,2156 мл.  $\text{N}_2$  (21°C 761 мм)

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$  (301,37)

Рач: С 63,84 Н 5,02 N 4,65 S 10,65%

Најд: С 64,13 Н 5,27 N 4,74 S 10,33%

#### О-карбобензокси-4'-хидрокси гиобензанилид (XXXIII)

1,75 г. (0,005 mol) О-карбобензокси-4'-хидрокси-бензанилид се раствара во 8 мл. сув диоксан. Во топлиот раствор се додава 0,44 г. (0,002 mol)  $\text{P}_2\text{S}_5$ . Загревањето се продолжува 30 минути на темп. 90—110°C. Бојата на реакционата смеша преминува од жолта во црвена и темно црвена. Со изливање во ладна вода врелиот црвен раствор веднаш искристализира. После стоење преку ноќ, кристалите се перат со вода и сушат. Се добива 1,6 г. (87,9%) сиров продукт со Т. т. 144—146°C. Со прекристализација од етанол дава жолти иглици со Т. т. 147—148°

Анализа: 3,511 мг супст. 8,970 мг  $\text{CO}_2$  1,482 мг  $\text{H}_2\text{O}$   
6,871 мг супст. 0,2324 мл.  $\text{N}_2$  (26° С 756 мм)

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$  (363,44)

Рач: С 69,48 Н 4,72 N 3,86%

Најд: С 69,72 Н 4,72 N 3,86%



О-бензоил-3'-хидрокси-тиобензанилид (XXXIV) <sup>16</sup>

Во топлиот раствор од 3,17 г. (0,01 mol) О, N-дибензоил-m-аминофенол и 10 мл. сув пиридин, се додава 1 г. (0,0045 mol) P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и загревањето продолжува на маслена бања на температура од 130°C. за време од 45 минути. Процесот се наставува по горе опишаното. Се добива 3,2 г. (96%) сиров продукт со Т. т. 148—149°C. Со прекристализација од етанол дава жолти призми со Т. т. 152—153°C.

О-бензоил-4'-хидрокси-тиобензанилид (XXXV) <sup>16</sup>

3,17 г. (0,01 mol) О, N-дибензоил-p-аминофенол се раствара во 15 мл. сув пиридин и постапката продолжува во претходно опишаниот случај. Се добива 3,35 г. (98,5%) сиров продукт со Т. т. 191—192°C. Со прекристализација од етанол-диоксан (1 : 1) дава жолти призми со Т. т. 193—194°C.

О-ацетил-2-хидрокси-тиофуранилид (XXXVI)

2,6 г. (0,01 mol) О-ацетил-2'-хидрокси-фуранилид се раствара во 10 мл. сув ксилол, при благо загревање на маслена бања. Во топлиот раствор се додава во порции 2,22 г. (0,01 mol) P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> за време од 10—15 минути. Темно црвена реакциона смеша брзо се филтрира и остава да се лади. Се одделува жолт кристален продукт, кој се филтрира, пере со ксилол и суши. Се добива 2,22 г. (84%) сиров продукт со Т. т. 72—74°C. Со прекристализација од етанол претставува жолти призми со Т. т. 76—77°C. Процесот се успешно изведува и во сув бензол.

Анализа: 3,387 мг супст. 7,405 мг CO<sub>2</sub>, 1,371 мг H<sub>2</sub>O  
3,858 мг супст. 0,1911 мл. N<sub>2</sub> (25°C 748 мм)

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>S (261,52)

Рач: 59,82 Н 4,25 N 5,37%  
Најд: 59,67 Н 4,53 N 5,58%

О-ацетил-3'-хидрокси-тиофуранилид (XXXVII)

Во топлиот раствор од 1,23 г. (0,005 mol) О-ацетил-3'-хидрокси-фуранилид и 5 мл. сув пиридин се додава 0,44 г. (0,02 mol) P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>.

Загревањето продолжува за време од 45 минути на температура од 130°C. Бојата на реакционата смеша од жолта преминува во црвена и на крај темноцрвена. Со изливање на смешата во ладна вода се одделува темно, масло кое прекуноќ кристализира во темно кафијава маса. Кристалите се филтрираат, перат и сушат. Се добива 1,2 г. (91,8%) сиров продукт со Т.т. 108—110°C. Со прекристализација од етанол дава жолти иглици со Т.т. 113—114°C.



Анализа: 3,538 мг супст. 7,763 мг  $\text{CO}_2$ , 1,336 мг  $\text{H}_2\text{O}$   
6,113 мг супст. 0,28616 мл.  $\text{N}_2$  (26°C 752 мм)

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$  (261,52)

Рач: С 59,82 Н 4,25 Н 5,37%

Најд: С 59,87 Н 4,23 Н 5,29%

#### О-ацетил-4'-хидрокси-тиофуранилид (XXXVIII)

1,23 г. (0,005 mol) О-ацетил-4'-хидрокси-фуранилид се раствара во 4 мл сув пиридин. Во растворот се додава 0,44 г. (0,002 mol)  $\text{P}_2\text{S}_5$  и реакционата смеша се обработува по горе опишаниот начин. Се добива 1,25 г. (96%) сиров продукт со Т. т. 157—158°C. Со прекристализација од етанол дава жолти ливчина со Т. т. 162—163°C.

Анализа: 4,501 мг супст. 9,848 мг  $\text{CO}_2$  1,689 мг  $\text{H}_2\text{O}$   
5,621 мг супст. 0,26754 мл.  $\text{N}_2$  (27°C. 759 мм).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$  (261,52)

Рач: С 59,82 Н 4,25 Н 5,37%

Најд: С 59,71 Н 4,20 Н 5,41%

#### О-карбетокси-4'-хидрокси-тиофуранилид (XXXIX)

2,75 г. (0,01 mol) О-карбетокси-4'-хидрокси-фуранилид се раствара во 5 мл. сув пиридин при умерено загревање на маслена бања. Во топлиот раствор се додава 0,88 г. (0,004 mol)  $\text{P}_2\text{S}_5$  и процесот продолжува по претходно опишаниот начин. Се добива 2,75 г. (94,5%) сиров продукт со Т. т. 142—144°C. Со прекристализација од етанол дава жолти иглици со Т. т. 146—147°C.

Анализа: 5,678 мг супст. 12,019 мг  $\text{CO}_2$  2,129 мг  $\text{H}_2\text{O}$   
4,805 мг супст. 0,2038 мл.  $\text{N}_2$  (762 мм 25°C.)

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$  (291,3) Рач: С 57,78 Н 4,50 Н 4,82%  
Најд: С 57,76 Н 4,20 Н 4,87%

#### О-карбобензоокси-4'-хидрокси-тиофуранилид (XL)

Во топлиот раствор од 2,1 г. (0,01 mol) О-карбобензоокси-4'-хидрокси-фуранилид и 10 мл. сув диоксан. се додава 0,88 г. (0,004 mol)  $\text{P}_2\text{S}_5$  и загревање продолжува на маслена бања на температура од 100—110°C. за време од 30 минути. Бојата на реакционата смеша преваѓа од жолта во црвена и на крајот темно црвена. Со изливање на истата во ладна вода се одделува темно кафи јав талог кој со стоене преку ноќ скристализира. Се добива 2,81 г. (94,8%) сиров продукт со Т. т. 105—106°C. Со прекристализација од етанол претставува жолти плочици со Т. т. 107—108°C.

Анализа: 4,11 мг супст. 1,509 мг  $\text{H}_2\text{O}$ , 9,752 мг.  $\text{CO}_2$   
5,676 мг супст. 0,19698 мл.  $\text{N}_2$  (30°C. 741 мм)

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$  (353,4) Рач: С 64,64 Н 4,28 Н 3,97%  
Најд: С 64,67 Н 4,35 Н 3,81%



О-фууроил-3'-хидрокси-тиофуранилид (XLI) <sup>16</sup>

2,97 г. (0,01 mol) О, N-дифуроил-*m*-аминофенол се раствара во 10 мл. сув пиридин со благо загревање на маслена бања. Во топлиот раствор се додава 1 г. (0,0045 mol) P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и загревањето продолжува на маслена бања за време од 45 минути на температура од 120—130°C. Обработката се наставува по горе опишаниот начин. Се добива 2,2 г. (73,5%) сиров продукт со Т. т. 101—102°C. Со прекристализација од етанол дава жолти призми со Т. т. 120—121°C.

О-фууроил-4'-хидрокси-тиофуранилид (XLII) <sup>16</sup>

Во топлиот раствор од 2,97 г. (0,01 mol) О, N-дифуроил-*p*-аминофенол и 10 мл. сув пиридин се додава 1 г. (0,0045 mol) P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и обработка продолжува по горе опишаниот начин. Се добива 2,7 г. (82,4%) сиров продукт со Т. т. 143—145°C. Со прекристализација од етанол дава жолти призми со Т. т. 145—146°C.

## 2'-хидрокси-тиобензанилид (XLIII)

1,35 г. (0,005 mol) О-ацетил-2'-хидрокси тиобензанилид се раствара во 15 мл. In NaOH при загревање на умерена водена бања за 5—10 минути. Жолтиот алкален раствор (pH 8—9) се филтрира, и закиселува со мешање и ладење со In HCl до кисела реакција (pH 3—4). При тоа се одделува жолт волуминозелен талог кој со ладење кристализира. Се добива 1,11 г. (95,9%) сиров продукт со Т. т. 117—118°. Со прекристализација од 50% етанол се добиваат жолти иглици со Т. т. 118—119°C.

Анализа: 4,303 мг супст. 10,762 мг CO<sub>2</sub>, 1,900 мг H<sub>2</sub>O  
4,155 мг супст. 0,248454 мл N<sub>2</sub> (25°C 759 мм)

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NOS (229,3) Рач: С 68,09 Н 4,84 N 6,11 S 13,98%  
Најд: С 68,25 Н 4,94 N 6,02 S 14,05%

## 3'-хидрокси-тиобензанилид (XLIV)

Раствор од 1,35 г. (0,005 mol) О-ацетил-3'-хидрокси-тиобензанилид и 10 мл. In NaOH се загрева на водена бања 10 минути. Во алкалниот раствор се додава In HCl до кисела реакција при што се одделува жолт волуминозен талог. Со стоене, а полесно со ладење талогот кристализира. Се добива 1 г. (87,2%) сиров продукт со Т. т. 147—148°C. Со прекристализација од 50% етанол се добива бледо жолти призмици со Т. т. 148—149°C.

Анализа: 4,352 мг супст. 10,828 мг CO<sub>2</sub>, 1,914 мг H<sub>2</sub>O  
5,183 мг супст. 0,27734 мл N<sub>2</sub> (743 мм 22°C)

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NOS (229,3) Рач: С 68,09 Н 4,84 N 6,11 S 13,98%  
Најд: С 67,90 Н 4,92 N 6,05 S 13,55%



## 4'-хидрокси-тиобензанилид (XLV)

1,35 г. (0,01 mol) О-ацетил-4'-хидрокси-тиобензанилид се раствара во 10 мл. In NaOH при благо загревање на водена бања за 10—15 минути. Обработката се наставува по горе опишаниот начин. Се добива 1,1 г. (95,9%) сиров продукт со Т. т. 150—152°C. Со прекристализација од етол: вода (1 : 2) дава бледо жолти ливчина со Т. т. 155—156°C.

Анализа: 4,257 мг супст. 10,648 мг CO<sub>2</sub>, 1,827 мг H<sub>2</sub>O  
4,334 мг супст. 0,23422 мл. N<sub>2</sub> (25°C 755 мм)

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NOS (229,3) Рач: С 68,09 Н 4,84 N 6,11 S 13,98%  
Најд: С 68,26 Н 4,84 N 6,15 S 13,61%

## 2'-хидрокси-тиофуранилид (XLVI)

1,3 г. (0,005 mol) О-ацетил-2'-хидрокси-тиофуранилид се расвара во 8 мл. In NaOH. Во жолтиот алкален раствор се додава 1n HCl до кисела реакција. Се добива жолт кристален продукт кој се филтрира, пере со вода и суши. Сиров продукт 0 85 г (77,5%) има т. т. 125 — 126°C. Со прекристализација од етанолвода (2 : 1) дава жолти призмичи со Т. т. 128—129°C.

Анализа: 3,593 мг супст. 7,964 мг. CO<sub>2</sub>, 1,374 мг H<sub>2</sub>O  
4,353 мг супст. 0,2499 мл. N<sub>2</sub> (27°C 549 мм)

C<sub>11</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S (219,26) Рач: С 60,32 Н 4,14 N 6,40%  
Најд: С 60,49 Н 4,27 N 6,44%

## 3'-хидрокси-тиофуранилид (XLVII)

1,3 г. (0,005 mol) О-ацетил-3'-хидрокси-тиофуранилид се раствара во 8 мл. In NaOH при благо загревање на водена бања за време од 5—10 минута. Во жолтиот алкален раствор се додава 1n HCl до кисела реакција. При тоа се добива жолт волуминозен талог кој со ладење кристализира. Се добива 0,95 г (87%) сиров продукт со Т. т. 132—133°C. Со прекристализација од 50% етанол дава жолти призми со Т. т. 137—138°C.

Анализа: 5,027 мг супст. 11,134 мг CO<sub>2</sub>, 1,780 мг H<sub>2</sub>O  
3,693 мг супст. 0,20972 мл N<sub>2</sub> (28°C 755 мм)

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>S (219,26) Рач: С 60,32 Н 4,14 N 6,40%  
Најд: С 60,44 Н 3,96 N 6,40%

## 4'-хидрокси-тиофуранилид (XLVIII)

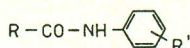
Алкален раствор од 1,3 г. (0,005 mol) О-ацетил-4'-хидрокси-тиофуранилид и 8 мл. In NaOH, после загревањето од 5—10 минути на умерена водена бања, се закиселува со 1n HCl до кисела реакција. Се добива жолт волуминозен талог кој со ладење кристализира. Се добива 1 г. (97,3%) сиров продукт со Т. т. 171—173°C. Прекристализиван од 50% етанол дава жолти пиизмичи со Т. т. 174—175°C.



Анализа: 4,397 мг супст. 9,689 мг CO<sub>2</sub>, 1,520 мг H<sub>2</sub>O  
 4,915 мг супст. 0,27538 мл N<sub>2</sub> (26°C 755 мм)

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>S (219,26) Рач: C 60,32 H 4,14 N 6,40 S 14,64%  
 Најд: C 60,13 H 3,87 N 6,35 S 14,38%

ТАБЛИЦА (I)

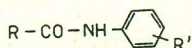


Бр.	R	R'	Т. т.	Принос %
I	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2'-ОН	168—169	93,9
II	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3'-ОН	173—174	91,6
III	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4'-ОН	215—216	98,5
IV	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	2'-ОН	160—161	88,6
V	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	3'-ОН	165—166	83,7
VI	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	4'-ОН	218—219	93

Точки на топење се однесуваат на чисти супстанции

Приносот е према сиров продукт.

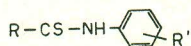
ТАБЛИЦА (II)



Бр.	R	R'	Т. т.	Принос %
VII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2'-ОСОСН <sub>3</sub>	139—140	96,7
VIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3'-ОСОСН <sub>3</sub>	129—130	97,3
IX	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4'-ОСОСН <sub>3</sub>	170—171	98
X	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2'-ОСООСН <sub>3</sub>	122—123°	94,7
XI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2'-ОСООС <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	69—70	91,2
XII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3'-ОСООС <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85—86	89
XIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4'-ОСООС <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	182—183	92,9
XIV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2'-ОСООСН <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	98—99	94,8
XV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4'-ОСООСН <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	161—162	93,5
XVI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2'-ОСОС <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	182—183	95,2
XVII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3'-ОСОС <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	153—154	91
XVIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4'-ОСОС <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	233—234	95,8
XIX	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	2'-ОСОСН <sub>3</sub>	89—90	81,3
XX	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	3'-ОСОСН <sub>3</sub>	105—106	94
XXI	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	4'-ОСОСН <sub>3</sub>	179—180	96,8
XXII	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	2'-ОСООС <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	95—96	90,9
XXIII	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	4'-ОСООС <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	139—140	94,5
XXIV	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	4'-ОСООСН <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	136—137	96,4
XXV	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	2'-ОСОС <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	114—115	73,4
XXVI	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	3'-ОСОС <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	103—104	80
XXVII	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	4'-ОСОС <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	184—185	80



ТАБЛИЦА (III)

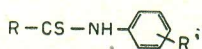


Бр.	R	R'	Т. т.	Принос %
XXVIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2'-ОСОСН <sub>3</sub>	124—125	96
XXIX	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3'-ОСОСН <sub>3</sub>	135—136	88,7
XXX	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4'-ОСОСН <sub>3</sub>	152—153	95,8
XXXI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3'-ОСООС <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	57—58	80
XXXII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4'-ОСООС <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	129—130	94,7
XXXIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4'-ОСООСН <sub>6</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	147—148	87,9
XXXIV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3'-ОСОС <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	152—153	96
XXXV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4'-ОСОС <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	193—194	98,5
XXXVI	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	2'-ОСОСН <sub>3</sub>	76—77	84
XXXVII	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	3'-ОСОСН <sub>3</sub>	113—114	91,8
XXXVIII	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	4f-ОСОСН <sub>3</sub>	162—163	96
XXXIX	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	4'-ОСООС <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	152—153	94,5
XL	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	4'-ОСООСН <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	107—108	94,8
XLI	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	3'-ОСОС <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	120—121	73,5
XLII	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	4'-ОСОС <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	145—146	82,5

Точки на топење се однесуваат на чисти супстанции

Принос е према сировиот продукт.

ТАБЛИЦА (IV)



Бр.	R	R'	Т. т.	Принос %
XLIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2'-ОН	117—118	95,9
XLIV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3'-ОН	148—149	87,2
XLV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4'-ОН	155—156	95,9
XLVI	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	2'-ОН	128—129	77,5
XLVII	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	3'-ОН	137—138	87
XLVIII	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	4'-ОН	174—175	97,3

Точки на топење се однесуваат на чисти супстанции.

Принос е према сировиот продукт.



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

1. H. Rivieri S. Kunz, *Helv. Chim. Acta* 15 (1932) 376.
2. F. Mayer i A. Mombour, *Ber.* 62 (1929) 1921).
3. P. Shabrier, S. Renardi K. Smarževska, *Bull. Soc. Chm. France* (1950) 116.
4. J. A. King i P. H. Mc. Milan, U. S. pat. 2,558,011, *C. A.* 46 (1952) 3081.
5. H. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 127.
6. E. Klingsberg i D. Papa, *J. An. Chem. Soc.* 73 (1951) 4988.
7. H. Rivieri J. Zeltner, *Helv. HChim. Acta* 20 (1937) 691.
8. Hübner, *Ann* 210 (1901) 387.
9. Ciamician i Silber *Ber.* 38 (1905) 1177.
10. Ransom, *Ber.* 31 (1898) 1062.
11. Ikuta, *J. Am. Chem. Soc.* 15 (1893) 43.
12. R. Meyer i Sundmacher, *Ber.* 32 (1899) 2124.
13. Smith, — *Ber.* 24 (1891) 4042.
14. Reverdini Dresel, *Chem. Zentr. I* (1905) 80.
15. Raiford i G. Huey, *J. Org. Chem.* 6858 (1941).
16. V. Hahn i K. Jakopčić (privatno soopštenie).
17. Reiford, *J. Am. Chem. Soc.* 41 (1919) 2080.
18. Reverdin, *Ber.* 39 (1906) 3793.
19. Tingle i Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 37 (1915) 66.
20. Merck, *Chem. Zentr. I* (1897) 468.
21. Bergmani U. Camacho, *Ber.* 55 (1922) 2805.
22. Bamberger, *Ber.* 36 (1903) 2051.

*M. Jančevska*

## SYNTHESIS OF A HYDROXYANILIDES OF THIOBENZOIC AND 2-THIOFUROIC ACIDS

### Summary

It is determined that Hydroxyonilides of Thiobenzoic and 2- Thiofuroic acids can be easily changed into corresponding Hydroxythionilides with help of phosphorus pentasulfide, if the Hydroxy group is earlier protected with some acyl groups. In used acyl groups as: benzoyl, furoyl, acetyl, carbomethoxy, carbetoxy and karbobenzyoxy groups, the best protection is shown by acetyl group. After sulphurizing with the help of phosphorus pentasulfide, the acetyl group can be separated under mild conditions, of hydrolysis using dilute alcalic hydroxyd, without changing the thioamide group.

By this way are obtained three isomeres of the Hydroxyanilides of thio-benzoic and 2-thiofuroic acids with a very good yield (77–97%). These compounds represent yellow crystals and they are easily dissolved in most organic solvents.