

СИНТЕЗА 4'-ГИДРОКСИ-5-БРОМ-2-ТИОФУРАНИЛИДА

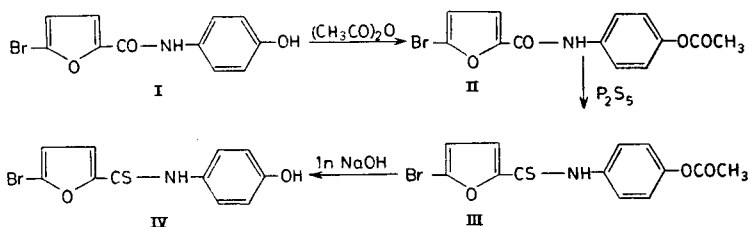
од

МИРОСЛАВЕ М. ЈАНЧЕВСКЕ

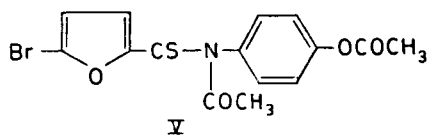
Покушај превођења 4'-хидрокси-5-бром-фуранилида (I)(1) помоћу фосфор-пентасулфида у сувом органском растварачу (пиридин, диоксан, бензол, ксилол и др.) у одговарајући хидрокситиоамид није дао очекиване резултате. Мењањем реакцијских услова (време загревања, температура, растварач и др.) добијен је увек неодређен смоласти продукт.

У ту сврху показала се метода заштите хидроксилне групе са ацетилном групом као врло погодна(2). Код третирања добијеног ацетоксианилида (II)(1) са фосфор-пентасулфидом у сувом ксилолу настаје 4'-ацетокси-5-бром-2-тиофуранилид (III), из кога се алкалном хидролизом (1*N* NaOH) лако одваја ацетилна група и добива се тражено једињење (IV).

Синтеза 4'-хидрокси-5-бром-2-тиофуранилида (IV) представљена је следећом шемом:



Присуство слободне хидроксилне групе у једињењу (IV) доказано је ацетирањем анхидридом сирћетне киселине, при чему се врши и ацетирање тиоамидне групе. *O,N*-Диацетил тиоде-риват (V) има следећу структуру:



Овај рад је потврда већ раније изнесених закључака, где се наводи да је добијање хидрокситиоамида (ароматског и хетероцикличног реда) из одговарајућих амида приликом третирања са фосфор-пентасулфидом могуће само уз претходну заштиту хидроксилне групе са погодним ацил-групама (ацетил, бензоил, фурил, карбометокси, карбетокси, карбобензокси и др.). Најподеснија показала се ацетилна група, јер не ступа у реакцију са фосфор-пентасулфидом и може лако да се одвоји на крају реакције без штете по насталу тиоамидну групу. (3)

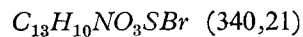
ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Тачке топљења нису кориговане.

4'-Ацетокси-5-бром-2-тиофуранилид (III)

Смеса 3,25 g (0,01 мол) 4'-ацетокси-5-бром-2-фуранилида (II)(1) (безбојне сјајне плочице *t.t.* 145–146°), 2,22 g (0,01 мол) фосфорпентасулфида и 15 ml сувог ксилола загрева се 10 мин. у уљаном купатилу на 130–140°. Реакциона смеса прелази из наранџасте у црвену и најзад у тамноцрвену боју (то је доказ да је реакција завршена). Врућ обојен раствор филтрира се брзо и остави се да постепеним хлађењем искристалише. При томе се издваја жути кристални талог, који се филтрира, испере петролетром и суши на собној температури.

Добијено је 3,2 g (94%) сировог продукта, *м.м.* 131–132°, који после прекристализације из 96% етанола даје жуте иглице, *м.м.* 134–135°.

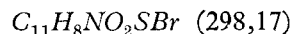


Израч.: C 45,92, H 2,96, N 4,12%

Нађ.: C 45,81, H 2,91, N 4,37%

4'-Хидрокси-5-бром-2-тиофуранилид (IV)

3,4 g (0,01 мол) 4'-ацетокси-5-бром-2-тиофуранилида (III) раствори се у 20 ml 1 N NaOH slabим загревањем (50–60°) на воденом купатилу за време од 10 мин. Охлађени жути алкални раствор филтрира се и закисели са 1 N HCl до pH 5–6. Настали жути волуминозни талог кристалише хлађењем. Кристали се филтрирају, потом изапери водом и суше у термостату на температури од 80–90°. Добијено је 2,7 g (93%) сировог продукта, *м.м.* 143–144°. После прекристализације из 50% етанола, добијају се жуто-зеленкасте призмиче, *t.t.* 149–150°.

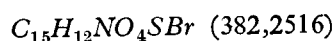


Израч.: C 44,33, H 2,73, N 4,70%

Нађ.: C 44,49, H 3,08, N 4,89%

O,N-Диацетил-4'-хидрокси-5-бром-2-тиофуранилид (V)

У раствор од 2,98 g (0,01 мол) 4'-хидрокси-5-бром-2-тиофуранилида (IV) у 10 ml сувог пиридина сипа се кап по кап (уз мешање) 6,2 g (0,006 мол) анхидрида сирћетне киселине. Црвена реакциона смеша, после стајања од два сата на собној температури, сипа се у 300 ml ледене воде. При томе се издваја црвен кристаласт продукт, који се филтрира, изапере водом уз додатак соне киселине, потом дестилованом водом и на крају се суши. Добијено је 3,5 g (91%) сировог продукта, *м.м.* 127–128°, који прекристалисан из 50% етанола даје црвене призмице, *м.м.* 129–130°.



Изрaч.: C 47,1, H 3,17, N 3,67%

Нађ.: C 47,22, H 3,22, N 3,78%

ИЗВОД

4'-Хидрокси-5-бром-2-фуранилид (I)(1) при третирању са фосфор-пентасулфидом у сувом органском растварачу (пиридин, диоксан, бензол, ксилол и др.), што представља општу методу за добијање тиамида (4–7), не даје одговарајући тиаамид. Променом реакционих услова настају само неодређени смоласти продукти.

За успешно спровођење реакције потребно је у једињењу 4'-хидрокси-5-бром-2-фуранилид (I)(1) блокирати слободну хидроксилну групу ацетилном групом. Добијени 4'-ацетокси-5-бром-2-фуранилид (II)(1) затим лако реагује са фосфор-пентасулфидом у сувом ксилолу, при чему настаје одговарајући дериват, 4'-ацетокси-5-бром-2-тиофуранилид (III), у одличном приносу (жуте свиласте иглице, *м.м.* 134–135°).

Из овог једињења ацетилна група се може лако одвојити благом алкалном хидролизом (1-*n* NaOH), при чему настаје 4'-хидрокси-5-бром-2-тиофуранилид (IV) у добром приносу (жута-зеленкасте призмице, *м.м.* 149–150°).

Присуство слободне хидроксилне групе у једињењу (IV) доказано је ацетиловањем анхидридом сирћетне киселине, при чему се врши и ацетиловање тиаамидне групе. Добијено једињење је *O,N*-диацетил-4'-хидрокси-5-бром-2-тиофуранилид (V) (црвене призмице, *м.м.* 129–130°).

Природно -математички факултет,
Хемијски институт
Скопје

Примљено 1. октобра 1965.

Z U S A M M E N F A S S U N G

UEBER EINE SYNTHESE
VON 4'-HYDROXY-5-BROM-2-THIOFURANILID

von

Miroslava M. Jančevska

Bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf 4'-Hydroxy-5-brom-2-furanilid (I) (1) in einem trockenen Lösungsmittel (Pyridin, Dioxan, Benzol, Xylol usw.), (allgemeine Methode zur Darstellung der Thioamide) (4-7), entstehen keine entsprechenden Thioamide. Durch Aenderung der Reaktionsbedingungen entstehen nur unbestimmte, harzartige Gebilde.

Zur erfolgreichen Durchführung der Reaktion, ist es erforderlich in der Verbindung 4'-Hydroxy-5-brom-2-furanilid (I)(1) die freie Hydroxylgruppe mit einer Acetylgruppe zu blockieren. Das gebildete 4'-Acetoxy-5-brom-2-furanilid (II)(1) kann nun mit Phosphorpentasulfid in trockenem Xylol in Reaktion gebracht werden. Bei dieser Reaktion wird reichlich 4'-Acetoxy-5-brom-2-thiofuranilid (III) gewonnen (gelbe seidengänzende Nadeln, Schmp. 134—135°).

Aus dieser Verbindung kann man die Acetylgruppe leicht durch schwach alkalische Hydrolyse (1 N NaOH) entfernen. Dabei entsteht 4'-Hydroxy-5-brom-2-thiofuranilid (IV) in reichlicher Menge (gelblich-grüne Prismen, Schmp. 149—150°).

Die Gegenwart einer freien Hydroxylgruppe in der Verbindung (IV) wurde durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid bestätigt, wobei auch die Thioamidgruppe acetyliert wurde. Die entstandene Verbindung ist O,N-Diacetyl-4-hydroxy-5-brom-2-thiofuranilid (V). (Rote Prismen, Schmp. 129—130°).

Naturwissenschaftlich-Mathematische
Fakultät, Chemisches Institut,
Skopje.

Eingegangen den 1 Oktober 1965

LITERATURA

1. *Jančevska, M.*, Godišen zbornik na Prirodno-matematičkiot fakultet na Univerzitetot, Skopje, tom 15 (1964) 153 — sekcija A
2. *Jančevska, M., Jakopčić, K., Hahn, V.*, Croat. Chem. Acta **37**, 67 (1965)
3. *Jančevska, M.*, Dissertation, Universität Skopje, 1964
4. *Pravdić, N., Hahn, V.*, Croat. Chem. Acta, **37**, 55 (1965)
5. *Rivier, H., Zeltner, J.*, Helv. Chim. Acta, **20**, 691 (1937)
6. *Klingsberg, E., Papa, D.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4988 (1951)
7. *Price, C. C., Velzen, H.B.*, J. Organ. Chem., **12**, 386 (1947)