

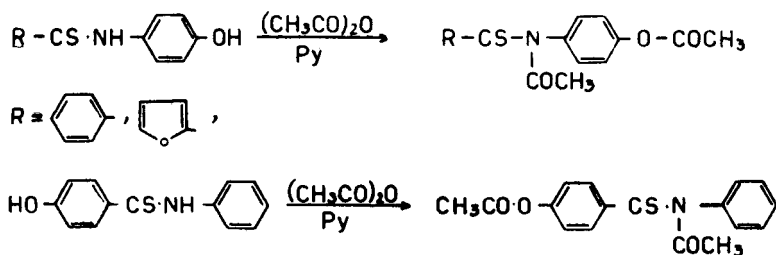
М. Јанчевска

СИНТЕЗА НА О,N-ДИАЦЕТИЛДЕРИВАТИ НА ХИДРОКСИТИОАНИЛИДИ

Примено на 12. V. 1967 г.)

При ацетилирање на хидрокситиоанилиди со помош на анхидрид на оцетната киселина се добиваат соодветно О, N-диацетилтиодеривати. Со тоа се потврдува од една страна присуството на слободната хидроксилна група во хидрокситиоанилидите, а од друга истовременото ацетилирање на тиоамидната група (N-ацетилирање) утврдено е порано при изучувањето на својствата на некои добро испитани тиоамиди ^(1,2,3).

Методата на ацетилирањето е опишана порано ^(4,5). Во смеша од еднакви делови на пиридин и анхидрид на оцетната киселина се растворува соодветен хидрокситиоанилид. Црвената реакциона смеша се остава 5—6 саати на собна температура со повремено премешување. Со изливање на растворот во ледена вода се одделува црвен кристален продукт од соодветен О, N-диацетилтиодериват. Прекристализацијата најчесто се врши од разреден етанол. Шемата на реакцијата е следната:



Експериментален дел:

Точките на топење не се коригирани

O, N-диацетил-4'-хидрокси-тиобезанилид (I)

2.3 г. (0,01 мол) 4'-хидрокси-тиобезанилид се раствара во смеша (12 мл.) од еквивалентни количества пиридин и анхидрид на оцетна киселина. Црвената реакциона смеша се обработува по веќе порано опишаниот начин.

Се добива 3 г. (95,7%) сиров продукт со Т. т. 112—113°C. Со прекристализација од етанол дава црвени призми со Т.т. 115—116°C. Ова соединение се добива и со ацетирање на О-ацетил-4'-хидрокси-тиобезанилид со анхидрид на оцетната киселина во присуство на пиридин. Смеша од двете супстанции не дава депресија во точката на топењето.

Анализа: 4,723 мг супст. 11,261 мг CO₂, 2,015 мг H₂O
5,882 мг супст. 0,24304 мл. N₂ (741 мм 20°C)

C₁₇H₁₅NO₃S (313,38)

Рач: C 65,23 H 4,83 N 4,48%

Најд: C 65,07 H 4,78 N 4,69%

О, N-*guacetyl*-4'-хидрокси-тиофуранилид (II)

2,6 г (0,01 мол) 4'-хидрокси-тиофуранилид се раствара во меша од еднакви делови пиридин и анхидрид на оцетна киселина (12 мл.) Црвениот раствор се остава 4—5 саати на собна температура и процесот се наставува како е веќе порано опишано. Се добива 3 г. (98,9%) сиров продукт со Т. т. 107—108°C. Со прекристализација од 50% етанол се добиваат црвени призми со Т. т. 109—110°C.

Анализа: 4,368 мг супст. 9,449 мг CO₂, 1,728 мг H₂O
6,476 мг супст. 0,26362 мл N₂ (24°C 739 мм)

C₁₅H₁₃NO₄S (303,3)

Рач: C 59,46 H 4,32 N 4,62%

Најд: C 59,35 H 4,43 N 4,55

О, N-*guacetyl*-4-хидрокси-тиобензанилид (III)

2,3 г. (0,01 мол) 4-хидрокси-тиобензанилид се раствара во 12 мл меша од еквивалентно количество на пиридин и оцетниот анхидрид. Црвената реакциона меша се остава 5—6 саати на собна температура. Потоа се обработува по веќе горе опишаниот начин. Се добива 2,9 г. (92,6%) сиров продукт со Т.т. 112—112°C. Со прекристализација од етанол: вода (2:1) се образуваат црвени призми со Т. т. 114—115°C. Ова соединение се добива и со ацетирање на О-ацетил-4-хидрокси-тиобензанилид ⁽⁶⁾ со анхидрид на оцетна киселина во присуство на пиридин. Добиеното соединение е идентично со супстанцата (III).

Анализа: 3,734 мг супст. 8,961 мг CO₂, 1,592 мг H₂O
4,180 мг супст. 0,1568 мл N₂ (20°C 749 мм)

C₁₇H₁₅NO₃S (313,38)

Рач: C 65,23 H 4,83 N 4,48%

Најд: C 65,49 H 4,77 N 4,30%

LITERATURA

1. R. N. Hurd, i G. DeLaMater: Chem. Revs. 61 (1961) 45.
2. M. T. Bougert, H. C. Breneman i W. F. Hand: J. Am. Chem. Soc. 25 (1903) 372.
3. R. Boudet: Bull. soc. chim. France (1951) 377.
4. Дисертација, Универзитет Скопје, 1965, М. Јанчевска.
5. М. Јанчевска, Гласник Хем. друштва 31 (1966) 75.
6. М. Јанчевска, К. Јакопчић и V. Нанн: Croatica Chem. Acta 37 (1965) 67.

M. Jančevska

**SYNTHESIS OF THE ON-DIACETYL DERIVATES OF HYDROXYTHIOANILID
OF HYDROCYTHIOANILIDES**

SUMMARY

In order to prove the presence of the free hydroxy group in the corresponding hydroxythioamides there were made experiments of acetylation of the p-hydroxy anilides of thiobenzoic and 2-thiofuroic acids using acetic anhydride. By that way was obtained O,N-diacetyl derivates of the Hydroxyanilides thiobenzoic and 2-thiofuroic acids. The conclusion is to the effect that in this reaction there is present acetylation not only of the hydroxy group but at the same time of the thioamid group. During acetylation the anilide of the p-hydroxy benzoic acid behaves in the same way, so that there appears the O,N-diacetyl-p-hydroxy-thiobenzanilide.

These compounds represent red crystals and easily dissolved in most organic solvents.