

M. Jančevska und V. Prisaganec

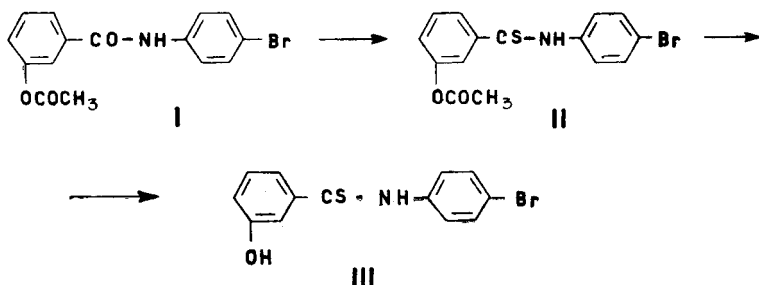
BEITRAG ZUR KENTNIS DER HYDROCYTHIOAMIDEN

(Примено на 12. V. 1967 г.)

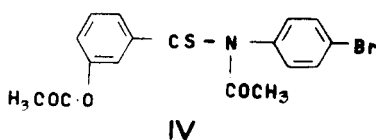
Zur Bestätigung der früheren Resultate über die Schwefelung der Hydroxyamiden (^{1,2}) wurde die Synthese von 3-Hydroxy-4'-Brom-Thiobenzanilid ausgeführt.

Diese Synthese wurde in folgender Weise ausgeführt. Von 3-Acetoxy-4'-Brom-Benzanilid (I) (farblosen Prismen, Smp. 169—170°C) mit Hilfe von Phosphor-pentasulfid nach der bekannten Methode zur Schwefelung entsprechender Amid(³). Man bekommt 3-Acetoxy-4'-Brom-Thiobenzanilid (II) (gelbe Nadeln, Smp. 135—136°C). Mit einer schwachen alkalischen Hydrolyse (1n NaOH) bekommt man 3-Hydroxy-4'-Brom-Thiobenzanilid (III) (hellgelbe Prismen, Smp. 205—206°C).

Für die Synthese können wir folgendes Schema geben:



Durch die Analyse der erhaltenen Verbindung (III) wurde konstatiert, dass bei der Acetyllierung neben der freien Hydroxylgruppe gleichzeitig auch eine Thioamidgruppe acetylliert wurde, was schon bei den früher beschriebenen Hydroxythioamiden festgestellt wurde (^{4,5}). Das erhaltene O,N-Diacetyl-3-Hydroxy-4'-Brom-Thiobenzanilid (IV) (orange Prismen Smp. 98—99°C) hat folgende Struktur:



Diese Verbindung wurde nach der gleichen Methode mit Acetylieren von Verbindung (II) erhalten.

EXPERIMENTELIER TEIL

Die Schmelzpunkte (Smp) sind nicht korrigiert.

3-Acetoxy-4'-Brom-Benzanilid (I)

3,44 g (0,02 Mol) p-Bromanilin ⁽⁶⁾ wird in 20 ml 6% wässriger Lösung von NaOH gelöst und bei Erkalten und Rühren wird noch 3,98 g (0,02 Mol) frisch bereitetes 3-Acetoxy-benzoylchlorid ⁽⁷⁾ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird ungefähr 30 Minuten gerührt und eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der farblose Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 5,9 g (88,3%) Rohprodukt mit Smp. 162—163°C. Durch Umkristallisieren aus Athanol erhielt man farblose Prismen Smp. 169—170°C.

Analyse: 7,636 mg Subst. 15,051 mg CO₂, 2,532 mg H₂O

3,454 mg. Subst. 0,127 ml. N₂ (750 mm 24°C)

C₁₅H₁₂NO₃Br (334,18)

Ber.: C 53,94, H 3,62, N 4,19 %

Gef.: C 53,79, H 3,71, N 4,17 %

3-Acetoxy-4'-Brom-Thiobenzanilid (II)

1,75 g (0,005 Mol) 3-Acetoxy-4'-Brom-Benzanilid (I) löst man durch Erwärmen im 10 ml trockenen Xylol. Zur warmen Lösung wird 1,2 g (0,005 Mol) Phosphor-pentasulfid zugegeben und 15 Minuten im Ölbad erwärmt. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird schnell filtriert und nach dem Erkalten kristallisiert. Die ausgeschiedenen Kristalle werden filtriert, mit Xylol gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhielt 1,5 g (81,77%) Rohprodukt mit Smp. 130—131°C. Durch Umkristallisieren aus verdünnten Athanol erhielt man hellgelbe Nadeln Smp. 135—136°C.

Analyse: 4,086 mg Subst. 7,675 mg CO₂, 1,196 mg H₂O

4,313 mg Subst. 0,157 ml (749 mm 22°C)

C₁₅H₁₂NO₂SBr (350,24)

Ber.: C 51,18, H 3,44, N 3,98 %

Gef.: C 51,26, H 3,28, N 4,13 %

3-Hydroxy-4'-Brom-Thiobenzanilid (III)

1,2 g (0,0034 Mol) 3-Acetoxy-4'-Brom-Thiobenzanilid (II) wird im 20 ml 1n wässriger NaOH Lösung nach 10—15 Minuten gelinder Erwärmung im Wasserbad gelöst. Die gelbe alkalische Lösung (pH 8—9) wird filtriert und gesäuert mit 1n HCl bis pH 6—7. Die ausgeschiedene gelbe Kristallmasse wird filtriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhielt 0,95 g (89,95%) Rohprodukt mit Smp. 200—201°C. Nach der Umkristallisierung aus Athanol bekommt man hellgelbe Prismen mit Smp. 205—206°C.

Analyse: 4,243 mg Subst. 7,908 mg CO₂, 1,178 mg H₂O
3,816 mg Subst. 0,125 ml N (750 mm 24°C)

C₁₃H₁₀NOS Br (308, 205)

Ber.: C 50,69, H 3,30, N 4,55 %

Gef.: C 50,86, H 3,10, N 4,58%

O,N-Diacetyl-3-Hydroxy-4'-Brom-Thiobenzanilid (IV)

1,2 g (0,0038 Mol) 3-Hydroxy-4'-Brom-Thiobenzanilid (III) wird im 6 ml¹ trockene Pyridin gelöst. In Lösung wird 6 ml (0,058 Mol) Essigsäureanhydrid zugegeben. Das dunkelrote Reaktionsgemisch lässt man auf Zimmertemperatur eine Nacht stehen und dann wird es in 400 ml Eiswasser gegossen. Der erhaltene, orange gefärbte Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet, Man erhielt 1,3 g (85,13%) Rohprodukt mit Smp. 95—96°C. Durch Umkristallisieren aus Athanol erhält man orange Prismen, Smp. 99—100°C.

Analyse: 3,641 mg Subst. 6,953 mg CO₂, 1,32 mg H₂O
3,775 mg Subst. 0,123 ml N (750 mm 24°C)

C₁₇H₁₄NO₃S Br (392, 26)

Ber.: C 52,08, H 3,60, N 3,69 %

Gef.: C 52,22, H 3,52, N 3,68

LITERATURA

1. M. Jančevska: Dissertation, Universitat Skopje, 1964.
2. M. Jančevska, K. Jakopčić und V. Hahn, Croat. C hem. Acta 37 (1965) 67.
3. E. Klinsberg und D. Papa, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 4988.
4. M. Jančevska: De la Fakulte des Sciences de L'Université de Skopje 15 (1964) 157.
5. M. Jančevska: Bulletin de la société Chimique Beograd, 31 (1966) 255
6. A. Hantzsch: Ber. 23 (1890) 2774.
7. Anaschütz, Ann. 442 (1922) 42.

M. Jančevska и B. Prisađaneц

ПРИЛОГ КОН ИСТРАЖУВАЊЕТО НА ТИОАМИДИТЕ

ИЗВОД

Како потврда на поранешните резултати за хидрокситиоамидите (1,2) изведена е синтеза на 3-хидрокси-4'-бром-иобензанилид (III).

Синтезата е спроведена преку три реакциски фази. Најнапред е добиван 3-ацетокси-4'-бром-бензанилид (I) (безбојни призм, т.т. 169—170°C), од кој со сулфурирање со фосфорпентасулфид во сув ксилол е добиен 3-ацетокси-

Хемијски институт
Природно-математички факултет
Скопје

4'-бром-тиобензанид (II) (жолти иглици, т.е. 135—136°C). На крајот со умерена алкална хидролиза (In NaOH) е добиен 3-хидрокси-4'-бром-тиобензанид (III) (светло жолти призми, т.т. 205—206°C).

Присуството на слободната хидроксилна група во соединението (III) е докажано со ацетирање со анхидрид на оцетна киселина. При тоа истовремено се ацетира, покрај хидроксилната, и тиоамидната група и е добиен O, N-диацетил-3-хидрокси-4'-бром-тиобензанид (IV) (оранжови призми, т.т. 99—100°C).

Скопје, 8. X. 1967 год.

Хемиски институт — Скопје
Природно-математички факултет