

SYNTHESE EINIGER ANILIDE VON 5-BROM-2-THIOFURAN-
KARBONSÄURE

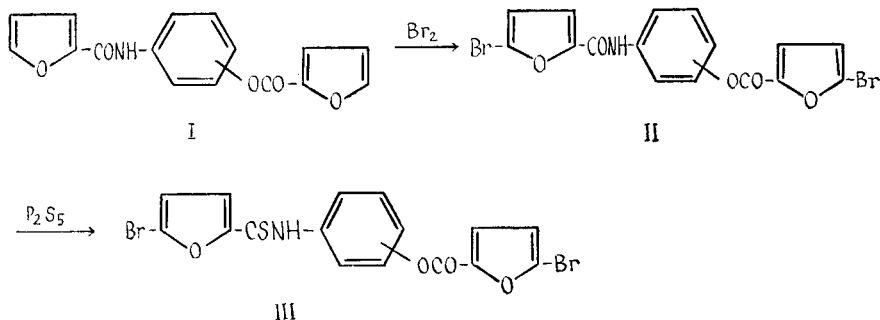
M. JANČEVSKA und V. PRISAGJANEC

In Fortsetzung über charakteristische Reaktionen der 2-Furankarbonsäure und ihren Aniliden und Thioaniliden wurde eine Bromirung ausgeführt. Durch bromieren des orto- und meta-O,N-Di-Furoyl-Aminophenol (I) wurden die orto- und meta-Dibromderivate (II)/O,N-Di(5-Brom-Furoyl)-o-Aminophenol und O,N-Di(5-Brom-Furoyl)-m-Aminophenol/erhalten¹⁻⁸.

Dieselbe Verbindungen (II) erhält man auch durch bromieren von 2-Furankarbonsäure in Essigsäure. Das gebildete 5-Brom-2-Furankarbonsäure wird mit Thionylchlorid in das entsprechende Chlorid übergeführt.

Das 5-Brom-2-Furoylchlorid mit orto- bzw. meta-Aminophenol bildet die identische Verbindungen (II).

Oben genannte Anilide (II) sind mit Phosphorpentasulfid^{9,10} in den entsprechenden Thioderivate (III)/o-(5-Brom-Furoyl)-2'-Hydroxy-5-Bromthiofuranilid und m-(5-Brom-Furoyl)-3'-Hydroxy-5-Bromthiofuranilid/:



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert

O,N-DI (5-BROM-FUROYL)-o-AMINOPHENOL (II)

In einem 250 ml Rundkolben, versehen mit Rückflusskühler, mechanischen Mischer und Schütteltrichter, werden in 10 ml trockenem Dioxan 1,64 g (0,015 Mol) *o*-Aminophenol gelöst. Zu der entstandenen Lösung wird innerhalb 25—30 Minuten tropfenweise 6,29 g (0,03 Mol) 5-Brom-Furoylchlorid unter Umschütteln zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis gekühlt und danach noch anderthalb Stunden geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion läßt man das Gemisch 2 Stunden stehen. Danach wird es in 200 ml Eiswasser gegossen. Man erhält einen dichten Niederschlag der, nach Filtrieren und Trocknen, aus 96% Äthanol umkristallisiert wird. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 136—137°C. Ausbeute 6,20 g (90,73%) der Th.

Anal. $C_{16}H_9NO_5Br_2$ (455,072)

Ber. C 42,23 H 1,99 N 3,08%

Gef. C 42,45 H 1,79 N 2,99%

O,N-DI (5-BROM-FUROYL)-m-AMINOPHENOL (II)

In ähnlicher Weise wie oben wurde mit *m*-Aminophenol die Verbindung *O,N*-Di(5-Brom-Furoyl)-*m*-Aminophenol dargestellt. Das feste Produkt hat eine schöne grünliche Farbe und zeigt einen Schmp. von 126—127°C. Nach wiederholten Umkristallisieren aus 96% Äthanol erhält man grünliche Nadelchen von Schmp. 128—129°C.

Anal. $C_{16}H_9NO_5Br_2$ (455,072)

Ber. C 42,23 H 1,99 N 3,08%

Gef. C 42,05 H 1,77 N 2,97%

BROMIRUNG DES orto- und meta-O,N-DI-FUROYL-AMINOPHENOL

Zu 12 g (0,05 Mol) *ortho*- bzw. *meta*-*O,N*-Di-Furoyl-Aminophenol, gelöst in Chloroform, wird 8,7 g (2,8 ml 0,1 Mol) Brom tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch läßt man 2 Stunde bei Zimmertemperatur. Danach wird der Rest vom Chloroform in Vakuum destilliert. Das feste Produkt wird aus 96% Äthanol umkristallisiert. Die Mischprobe des bromierten Produktes und Verbindungen (II) gab keine Depression bei Schmp.

o-(5-BROM-FUROYL)-2'-HYDROXY-5-BROMTHIOFURANILID (III)

2,28 g (0,005 Mol) 0,N-Di-(5-Brom-Furoyl)-o-Aminophenol wird in einem Rundkolben von 50 ml Inhalt, mit Rückflusskühler mit Calciumchloridrohr, in 10 ml trockenen Xylol unter gelinden Erwärmen in Ölbad gelöst. In die Lösung wird gepulvertes 1,11 g (0,005 Mol) Phosphor-pentasulfid zugegeben und 15 Minuten gekocht. Das dunkelrote Reaktions-gemisch wird schnell filtriert. Nach dem Erkalten, die ausgeschiedenen Kristalle werden schnell filtriert, mit Xylol gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhält 2,12 g (89,8%) Rohprodukt mit Schmp. 124—125°C. Nach Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser (1 : 1) bekommt man hellbraune Nadelchen von Schmp. 126—127°C.

Anal. $C_{16}H_9NO_4SBr_2$ (471,14)

Ber. C 40,80 H 1,72 N 2,97%

Gef. C 40,65 H 1,97 N 2,85%

m-(5-BROM-FUROYL)-3'-HYDROXY-5-BROM-THIOFURANILID (III)

Wie oben angegeben wurde *m*-(5-Brom-Furoyl)-3'-Hydroxy-5-Brom-Thiofuranilid dargestellt. Aus dem rotegefärbte Reaktionsgemisch bekommt man gelbe Kristalle vom Schmp. 123—124°C. Ausbeute 1,95 g (83,77%) der Th. Nach wiederholten Umkristallisieren aus 50% Äthanol erhält man gelbe Nadelchen mit Schmp. 125—126°C.

Anal. $C_{16}H_9NO_4SBr_2$ (471,14)

Ber. C 40,80 H 1,72 N 2,97%

Gef. C 40,68 H 1,64 N 2,83% (*)

(*) Die Mikroanalysen wurden durch E. Stevčevska in unserem Institut ausgeführt, wofür wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

LITERATUR

1. Raiford und G. Huey, J. Org. Chem. 68 (1941) 58.
2. Hurd und G. De La Mater, Chem. Rev. 61 (1961) 45.
3. H. Wenker, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 1079.
4. K. Jakopčić und V. Hahn, Naturwissenschaften 51 (1964) 482.
5. M. Jančevska, K. Jakopčić und V. Hahn, Croat. Chem. Acta 37 (1965) 67.
6. V. Hahn, Ž. Stojanac und D. Emer, Arhiv za kemiju 27 (1955) 155.
7. M. Jančevska, God. zbornik na PMF Skopje 16 (1965) 141.
8. M. Jančevska, Glas. Hem. Društva Beograd, 31 (1966) 149.
9. E. Klingsberg und D. Papa, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 4988.
10. C. Price und B. Velzen, J. Org. Chem. 12 (1947) 386.

РЕЗИМЕ

СИНТЕЗА НА НЕКОИ АМИДИ НА 5-БРОМ-2-ТИОФУРАНКАРБОНСКАТА
КИСЕЛИНА

M. Jančevska и V. Prisagjanec

Со бромање на орто- и мета-О,N-ди-фурил-аминофенол (I) добиени се соодветни орто- и мета-О,N-ди-(5-бром-фурил)-аминофеноли (II). Со сулфурање со фосфор (V) сулфид, во сув ксилол, добиени се соодветни тиодеривати (III) /о-(5-бром-фурил)-2'-хидрокси-5-бром-тиофуранилид и m-(5-бром-фурил)-3'-хидрокси-5-бром-тиофуранилид/.

Хемиски институт
Природно-математички факултет,
Скопје