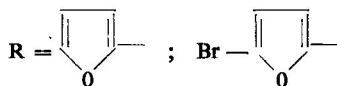
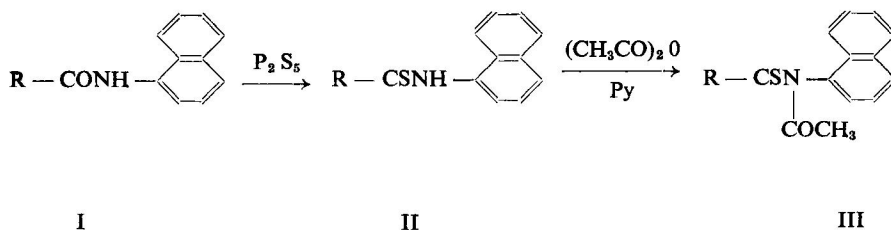


M. Jančevska und V. Prisaganec

ACETYLDERIVATE AN EINER THIOAMIDE VON FURAN UND 5-BROM-FURANCARBONSAURE

In Fortsetzung unserer Untersuchungen im Bereiche der Thioamiden wird die Synthese von N-Acetyl- α -Naphthyl-2-Thiofuranilid und N-Acetyl- α -Naphthyl-5-Brom-2-Thiofuranilid durchgeführt. Damit wurden frühere Beweise noch einmal bestätigt, dass man leicht eine Acetylierung der Thioamidgruppe (-CSNH)-¹⁻³ mit Essigsäureanhydrid herbeiführen kann.

Die Synthese können wir durch folgendes Schema darstellen:



Nach der Schotten-Baumann Methode⁴ bekommt man von 2-Furoylchlorid⁵ bzw 5-Brom-2-Furoylchlorid⁶ mit Hilfe von α -Naphthylamin⁷ in Pyridin entsprechende Anilide (I). Bei Reaktion mit Phosphorpentasulfid, nach der bekannten Methode zur Schwefelung⁸ von Aniliden (I) erhält man entsprechende Thioderivate (II). Nach der Reaktion mit Essigsäureanhydrid acetyliert Thioamidgruppe. Man bekommt entsprechende rot gefärbte N-Acetyl-derivate (III), die einen niedrigen Schmelzpunkt zeigen.

EXPERIMENTELLER TEIL

(Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert)

 α -Naphtyl-2-Furanilid (I)

In eine Lösung von 7,15 gr (0,05 Mol) α -Naphtylamin in 10 ml trockenem Pyridin wird 20 Minuten unter Schütteln und Kühlen 7 gr (0,05 Mol) frisch destilliertes 2-Furoylchlorid zugegeben. Nach Beedigung der Reaktion lässt man das Gemisch eine Stunde bei Simmertemperatur stehen und giest es dann in Eiswasser. Das ausgeschiedene rohe α -Naphtyl-2-Furanilid wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält 10,5 gr (93,92%) Rohprodukt, das einen Schmp. von 147—149°C zeigt. Nach dem Unkristallisieren aus Äthanol erhält man hellrosa gefärbte Nadeln vom Schmp. 151—152°C.

Analyse: $C_{15}H_{11}NO_2$ (237, 246)

Ber.: C 75,95 H 4,67 N 5,90%

Gef.: C 75,67 H 4,59 N 5,88%

 α -Naphtyl-5-Brom-2-Furanilid (F)

Wie oben dargestellt. Ausbeute 14,6 gr (92,4%) Rohprodukt. Nach mehrmaligen Umkristallisieren aus Eisessig erhält man nadelelförmige Kristalle vom Schmp. 161—162°C.

Analyse: $C_{15}H_{10}BrNO_2$ (316, 154)

Ber.: C 57,00 H 3,19 N 4,43%

Gef.: C 57,12 H 3,20 N 4,34%

 α -Naphtyl-2-Tuiofuranilid (II)

1,18 gr (0,005 Mol) α -Naphtyl-2-Furanilid (I) löst man durch Erwärmen in 6 ml trockenem Dioxan. Zur wärmen Lösung wird 1,2 gr (0,005 Mol) Phosphorpentasulfid portionsweise zugeführt und 20 Minuten im Ölbad erwärmt. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird in 200 ml Wasser gegossen. Der erhaltene, gelb gefärbte Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhält 1,15 gr (91,27%) Rohprodukt mit Schmp. 110—112°C. Aus Äthanol gelbe Nadelchen vom Schmp. 112—113°C.

Analyse: $C_{16}H_{11}NSO$ (253, 312)

Ber.: C 71,21 H 4,38 N 5,54%

Gef.: C 71,02 H 4,22 N 4,42%

α -Naphtyl-5-Brom-2-Thiofuranilid (II')

Wie oben dargestellt. Man erhält 1,5 gr (90,36%) Rohprodukt mit dem Schmp. 118—119°C. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser (1:1) erhält man schöne rostrote Nadeln, Schmp. 119—120°C.

Analyse: $C_{15}H_{10}BrNSO$ (332,22)

Ber.: C 54,26 H 3,05 N 4,22%

Gef.: C 54,00 H 3,23 N 4,20%

N-Acetyl- α -Naphtyl-2-Thiofuranilid (III)

In eine Pyridin Lösung von 1,26 gr (0,005 Mol) α -Naphtyl-2-Thiofuranilid (II) wird tropfenweise 2,04 gr (0,02 Molt) Eisessigsäureanhydrid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird, nach zweistündigen Stehen in Zimmertemperatur, in 150 ml Einswasser gegossen. Der rote Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 1,30 gr (88,43%) rohe Produkt, Schmp. 71—73°C. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser (1:) zeigen die rote Blättchen einen Schmp. von 74—75°C.

Analyse: $C_{17}H_{13}NSO_2$ (295, 348)

Ber.: C 69,21 H 4,44 N 4,75%

Gef.: C 69,28 H 4,45 N 4,64%

N-Acetyl- α -Naphtyl-5-Brom-2-Thiofuranilid (III')

Dargestellt in gleicher Weise wie III. Das rote Reaktionsgemisch wird in 200 ml Wasser eingegossen. Man bekommt 1,05 gr (85,36%) Rohprodukt vom Schmp. 63—65°C. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man das reine dunkelrotgefärbte N-Acetyl- α -Naphtyl-5-Brom-2-Thiofuranilid, das einen Schmp. von 66—67°C zeigt.

Analyse: $C_{17}H_7BrNSO_2$ (374, 256)

Ber.: C 54,59 H 3,24 N 3,75%

Gef.: C 54,60 H 3,19 N 3,67%

LITERATUR

1. M. Jančevska, Fakulte des Science de L'Universite de Skopje 15 (1964) 157.
2. M. Jančevska, Bulletin de la société Chimique-Beograd 31 (1966) 255.
3. V. Hahn, Š. Zupanc and K. Jakopčić, Croat. Chem. Acta 42 (1970) 585.
4. H. Wenker, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 1079.
5. Parrett, J. Am. Chem. Soc. 48 (1926) 782.

6. L. C. Raiford and W. G. Huey, Croat. Chem. Acta 34 (1966) 103.
7. Baum, Ber. 37 (1904) 2951.
8. E. Klingsberg and Papa, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 4988.

М. Јанчевска и В. Присаѓанец

АЦЕТИЛНИ ДЕРИВАТИ НА НЕКОИ ТИОАНИЛИДИ ОД ФУРАН I 5-БРОМ-ФУРАНКАРБОНСКАТА КИСЕЛИНА

ИЗВОД

Од α -нафтил-2-фуранилидот (I) и α -нафуил-5-бром-2-фуранилидот (I') при обранотка со P_2S_5 во сув органски растворувач добиени се соодветни тиоанилиди (II) (α -нафтил-2-тиофуранилид и α -нафтил-5-бром-2-тиофуранилид) со добар принос. При реакција со анхидрид на оцетна киселина се ацетира тиоамидната група и се добиваат *N*-ацил деривати (III) (*N*-ацетил- α -нафтил-2-тиофуранилид и *N*-ацетил- α -нафтил-5-бром-2-тиофуранилид).

Хемиски институт
Природноматематички факултет