

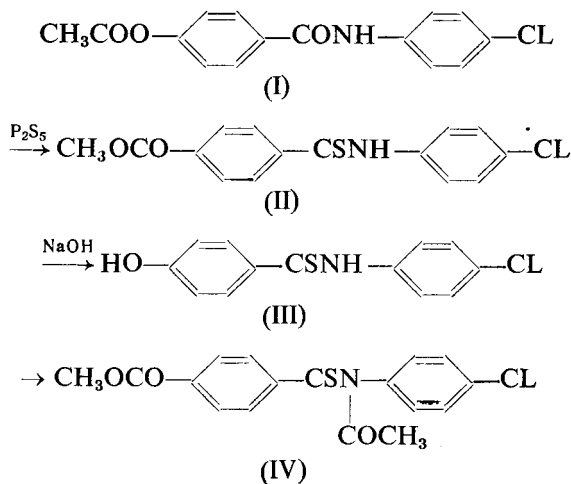
М. Јанчевска, В. Присаѓанец, Л. Јовевска

СИНТЕЗА НА П-ХИДРОКСИ-П-ХЛОРТИОБЕНЗАНИЛИД

Во продолжение на испитувањата од областа на хидрокси халоген тиоанилидите^(1, 2, 3, 4) изведена е синтеза на п-хидрокси-п-хлортиобензанилид.

Синтезата се одвива преку неколку фази: од п-хлоранилин⁽⁵⁾ со п-ацетоксибензоилхлорид⁽⁶⁾ добиен е п-ацетокси-п-хлорбензанилид (I). Со сулфурирање со фосфор (V) сулфид во суп пиридин⁽⁷⁾ преведен е во соодветен п-ацетокси-п-хлортиобензанилид (II). При умерено затоплување на ацетокситио дериватот (II) со 1N воден раствор на натриум хидроксид доаѓа до лесно отцепување на ацетилната група и се добива п-хидрокси-п-хлортиобензанилид (III). Добиениот п-хидрокси-п-хлортиобензанилид (III) содржи слободна хидроксилна група, што се докажува со ацетитирање со анхидрид на оцетна киселина. Меѓутоа, испитувањата на добиеното соединение (IV) покажуваат дека при процесот на ацетитирањето покрај слободната хидроксилна група се ацетитира и тиоамидната група.

Синтезата е дадена со следната шема:



Експериментален дел

п-АЦЕТОКСИ-п-ХЛОРБЕНЗАНИЛИД (I)

Во пиридински раствор од 1,28 гр (0,01 мол) п-хлоранилин се до-
капува со мешање и ладење 1,86 гр (0,01 мол) п-ацетоксибензоилхлорид
(во раствор на сув етер) во текот на 15 минути. Реакционата смеса се
меша уште 30 минути. Со нејзино изливање во ледена вода се одделува
безбоен кристален продукт, кој се филтрира, мие со вода и суши на
воздух. Се добива 2,6 гр (89,66%) сиров продукт со Т.Т. 206—207°C.
Со прекристализација од етанол 1 : 1 се добиваат безбојни иглици со
Т.Т. 208—209°C.

Анализа $C_{15}H_{12}O_3NCl$ (289, 711)

Пресметено: С 62,19 Н 4,17 N 4,83%

Најдено : С 62,04 Н 4,02 N 4,78%

п-АЦЕТОКСИ-п-ХЛОРТИОБЕНЗАНИЛИД (II)

2,89 гр (0,01 мол) п-ацетокси-п-хлорбензанилид се растворуваат во
10 мл сув пиридин со слабо затоплување на маслена бања. Во врелиот
раствор се додава на два пати 2,22 гр (0,01 мол) фосфор(V)сулфид. Реак-
ционата смеса се затоплува околу 30 минути на температура од 100—
110°C. При тоа нејзината боја се променува од жолта во темно црвена.
Темно црвениот раствор се излива во вода и се остава да стои преку ноќ
на собна температура. Жолто обоената кристална маса се филтрира,
мие со вода и суши на воздух. Се добива 2,45 гр (92,80%) сиров продукт
со Т.Т. 188—190°C. Со прекристализација од етанол се добиваат жолти
иглици со Т.Т. 191—192°C.

Анализа $C_{15}H_{12}O_2NCl$ (305, 777)

Пресметено: С 59,07 Н 3,97 N 4,59%

Најдено : С 58,94 Н 4,09 N 4,53%

п-ХИДРОКСИ-п-ХЛОРТИОБЕНЗАНИЛИД (III)

3,05 гр (0,01 мол) п-ацетокси-п-хлортиобензанилид се раствора во
20 мл 1N воден раствор од натриум хидроксид со слабо затоплување
на водена бања. Оладениот алкален раствор (pH 8—9) се филтрира,
закиселува со 1N раствор од хлороводородна киселина до pH 3—4 при
постојано мешање на растворот. При тоа се одделува светло жолт
волуминозен талог, кој со стоене кристализира. Се добива 2,48 гр

(92,80%) сиров продукт со Т.Т. 203—204°C. Со прекристализација од еталон се добиваат жолтеникаво обоени кристали со Т.Т. 205—206°C.

Анализа $C_{13}H_{10}ONSCL$ (263,675)

Пресметано: С 59,25 Н 3,83 N 5,32%

Најдено : С 59,09 Н 3,70 N 5,14%

N-АЦЕТИЛ-п-АЦЕТОКСИ-п-ХЛОРТИОАНИЛИД (IV)

2,64 гр (0,01 мол) п-хидрокси-п-хлортиобензалид се раствораат во мл сув пиридин. Во растворот се даваат 3,06 гр (0,03 мол) анхидрид на оцетна киселина. Реакционата смеса се остава да стои преку ноќ на собна температура, а потоа се излива во 200 мл ледена вода. Одделениот талог се филтрира, мие со вода и суши на собна температура. Се добива 3,22 гр (89,90%) сиров продукт со Т.Т. 86—87°C. Со прекристализација од етанол се добиваат розеникаво обоени иглици со Т.Т. 87—88°C.

Анализа $C_{17}H_{14}O_3NSCL$ (347, 813)

Пресметано: N 4,04%

Најдено : N 4,00%

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Јанчевска, Гласник хем. друштва, Вол. 31 (1966) 255
2. М. Јанчевска, Гласник хем. друштва, Вол. 32 (1967) 225
3. М. Јанчевска и В. Присаѓанец, Год. зборник на ПМФ, Скопје, Том 17 (1967) 131
4. М. Јанчевска, Bulletin de la Société Chimique, Београд, свеска 3 (1966) 149
5. Коцк, БР. 20, Стр. 1868, 1887 год.
6. Robertson und Rorvuson, J. Chem. Soc. (1926) 1716
7. E. Klingsberg i Papa, J. Chem. Soc. 73 (1951) 4988

M. Jančevska, V. Prisaganec, L. Jovevska

ÜBER EINE SYNTHESE VON P-HYDROXY — P-CHLOR — THIOBENZANILID

(Zusammenfassung)

Von P-Acetoxy — P-Chlor — Benzanilid (I) mit Hilfe von Phosphorpentasulfid erhält man P-Acetoxy — P-Chlor — Thiosbenzanilid (II), (gelbe Nadeln, Smp. 191—192°C). Mit eine schwachen alkalischen Hydrolyse (IN NaOH) bekommt man P-Hydroxy — P-Chlor — Thiobenzanilid (III), (hellgelbe Nadeln, Smp. 205—206°C. Bei der Acetilierung mit Essigsäure Anhydrid erhält man die entsprechende N-Acetyl — P-Acetoxy — P-Chlor — Tioanilid (IV).

21.V.1971 год.
Скопје

Хемиски институт
Природноматематички факултет