

CCA-707

547.298.4.07
Notiz

Darstellung einiger Naphthyl- und Toly-Hydroxybenzoesäurethioamiden

M. Jančevska und V. Prisaganec

Chemisches Institut der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät,
Universität, Skopje, 91000 Skopje, Macedonien, Jugoslawien

Eingegangen am 29. October 1971.

Es wird die Darstellung von Naphthyl bzw. Toly-hydroxybenzoesäurethioamiden beschrieben, die durch Schwefelung von entsprechenden Hydroxyamiden, in denen die Hydroxylgruppe vorher durch Aethylieren blockiert war, mit Phosphorpentasulfid entziehen.

In Anbetracht der fungiciden und insekticiden Wirkungen von Thioamiden war es von Interesse weitere unbekannte Hydroxythioamide darzustellen. Die Synthesen wurden nach der für die Darstellung von Hydroxybenzthioaniliden¹, Thiofuraniliden² und Thiotoluididen³ angegebenen Methode ausgeführt.

Die Schwefelung von Amiden (Tabelle I) mit Phosphorpentasulfid wurde in trockenen Lösungsmitteln (Pyridin, Dioxan, Xylol)^{4,5} nach der vorherigen Blockierung der freien Hydroxylgruppe ausgeführt. In den vorliegenden Fällen wurde die Hydroxylgruppe mit der Acetyl, Carbobenzoxy und Carboetoxygruppe blockiert. Nach zahlreichen Versuchen wurde festgestellt, dass bei Amiden, welche die Hydroxylgruppe enthalten, die Acetylgruppe wirksamer ist als andere Gruppen.

Nach ausgeführten Schwefelung (Tabelle II) wurde durch kurzes Erwärmen mit wässriger Natronlauge (1 N NaOH) die Acetylgruppe leicht abgespalten. Nach der oben erwähnten Methode wurden die Hydroxythioamide (Tabelle III) erfolgreich dargestellt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Naphthyl bzw. Toly-acetoxybenzoesäureamide I—IX

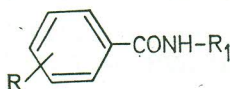
Einer Lösung von *o(m,p)*-Toluidin bzw. $\alpha(\beta)$ -Naphthylamin in Pyridin wird im Laufe von 30 Minuten unter Schütteln und Kühlen frisch destilliertes Acetoxybenzoylchlorid⁶ zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion lässt man das Gemisch eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen und schüttet es dann in Eiswasser. Das ausgeschiedene rohe Produkt wird abfiltriert und getrocknet. Die weitere Reinigung kann durch Umkristallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt werden.

Naphthyl bzw. Toly-acetoxybenzoesäurethioamide X—XVIII

Zu der warmen Lösung von I—IX in trockenem Lösungsmittel (Pyridin, Dioxan, Xylol) wird 0,05 Mol Phosphorpentasulfid portionsweise zugefügt. Das Gemisch

TABELLE I

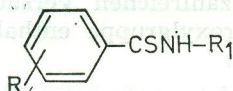
Naphthyl bzw. Tolyl-acetoxybenzoesäureamide



No.	R	R ₁	Ausbeute (Roh- produkt) %	Schmp. °C	Summen- formel	Ana- lyse			Ber. Gef.
						% C	% H	% N	
I	<i>o</i> -OAc	α -Naphthyl	93	220—221	C ₁₉ H ₁₅ NO ₃	74,77	4,96	4,59	
II	<i>m</i> -OAc	α -Naphthyl	95	178—179		74,38	4,74	4,38	
III	<i>p</i> -OAc	α -Naphthyl	98	181—182		74,56	5,14	4,70	
IV	<i>o</i> -OAc	β -Naphthyl	94	169—170		74,68	4,68	4,60	
V	<i>m</i> -OAc	β -Naphthyl	93	159—160		74,41	4,90	4,53	
VI	<i>p</i> -OAc	β -Naphthyl	97	189—190		74,57	4,55	4,45	
VII	<i>m</i> -OAc	<i>o</i> -Tolyl	90	111—112	C ₁₆ H ₁₅ NO ₃	74,70	4,57	4,50	
VIII	<i>m</i> -OAc	<i>m</i> -Tolyl	91	98—99		71,43	5,62	5,21	
IX	<i>m</i> -OAc	<i>p</i> -Tolyl	91	218—119		71,34	5,54	5,15	
						71,18	5,86	5,24	
						71,45	5,49	5,11	

TABELLE II

Naphthyl bzw. Tolyl-acetoxybenzoesäurethioamide



No.	R	R ₁	Ausbeute (Roh- produkt) %	Schmp. °C	Summen- formel	Ana- lyse			Ber. Gef.
						% C	% H	% N	
X	<i>o</i> -OAc	α -Naphthyl	89	99—100	C ₁₉ H ₁₅ NO ₂ S	71,09	4,71	4,36	
XI	<i>m</i> -OAc	α -Naphthyl	90	111—112		71,15	4,81	4,35	
XII	<i>p</i> -OAc	α -Naphthyl	92	173—174		71,07	4,48	4,28	
XIII	<i>o</i> -OAc	β -Naphthyl	90	119—120		71,20	4,60	4,28	
XIV	<i>m</i> -OAc	β -Naphthyl	92	159—160		70,99	4,69	4,32	
XV	<i>p</i> -OAc	β -Naphthyl	90	139—140		70,99	4,80	4,38	
XVI	<i>m</i> -OAc	<i>o</i> -Tolyl	95	105—106	C ₁₆ H ₁₅ NO ₂ S	71,02	4,56	4,15	
XVII	<i>m</i> -OAc	<i>m</i> -Tolyl	97	71—72		67,42	5,31	4,92	
XVIII	<i>m</i> -OAc	<i>p</i> -Tolyl	98	122—123		67,18	5,41	4,85	
						67,67	5,58	4,94	
						67,11	5,08	4,73	

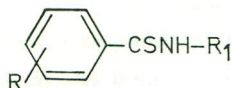
wird 15—45 Minuten er wärmt (bis zu schwachem Sieden), und dann in 150—200 ml Wasser gegossen. Der feste Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Nach dem Umkristallisieren erhält man gelbe Kristalle.

Naphthyl bzw. Tolyhydroxybenzoessäurethioamide XIX—XXVII

Das Gemisch von X—XVIII und 10—15 ml 1N NaOH wird im Wasserbad kurz erwärmt. Die entstandene Lösung wird filtriert und mit 1N HCl bis zu pH 3—4 angesäuert. Das ausgeschiedene Hydroxyderivat wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

TABELLE III

Naphthyl bzw. Tolyhydroxybenzoessäurethioamide



No.	R	R ₁	Ausbeute (Roh- produkt) %	Schmp. °C	Summen- formel	Ana- lyse			
						% C	% H	% N	
XIX	<i>o</i> -OH	α -Naphthyl	92	158—159	C ₁₇ H ₁₃ NOS	73,18	4,70	5,02	
						73,15	4,65	4,99	
XX	<i>m</i> -OH	α -Naphthyl	93	177—178			73,02	4,71	5,13
XXI	<i>p</i> -OH	α -Naphthyl	96	203—204			73,37	4,45	4,98
XXII	<i>o</i> -OH	β -Naphthyl	90	150—151			73,20	4,72	5,10
XXIII	<i>m</i> -OH	β -Naphthyl	92	199—200			73,06	4,68	5,00
XXIV	<i>p</i> -OH	β -Naphthyl	95	200—201	C ₁₄ H ₁₅ NOS	73,11	4,55	4,98	
XXV	<i>m</i> -OH	<i>o</i> -Tolyl	96	160—161			69,19	5,39	5,76
						69,26	5,30	5,72	
XXVI	<i>m</i> -OH	<i>m</i> -Tolyl	98	135—136		68,96	5,70	5,70	
XXVII	<i>m</i> -OH	<i>p</i> -Tolyl	95	171—172		69,14	5,56	5,72	

LITERATUR

1. M. Jančevska, K. Jakopčić und V. Hahn, *Croat. Chem. Acta* **37** (1965) 67.
2. M. Jančevska, *Glasnik hem. društva* **31** (1966) 255.
3. M. Jančevska und V. Prisaganec, *God. zbornik na PMF* **17—18** (1966—1967) 123.
4. E. Klingsberg und D. Papa, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 4988.
5. a) R. N. Hurd und G. De La Mater, *Chem. Rev.* **61** (1961) 45; b) C. C. Price und B. H. Velzen, *J. Org. Chem.* **12** (1947) 386.
6. a) R. Wolfenshtein, *Chem. Zent.* II (1914) 1081; b) E. Fischer und Kadisade, *Ber.* **52** (1919) 73; c) R. Anschütz, *Ann.* **442** (1922) 39.

IZVOD

Sinteza naftil i tolitioamida

M. Jančevska i V. Prisaganec

Opisana je sinteza dosada nedovoljno istraženih hidroksi tioamida koji su dobiveni iz odgovarajućih hidroksi-benzojevih kiselina. Ustanovljeno je da se ovakvi hidroksi-tioamidi (XIX—XXVII) mogu uspešno dobiti tiiranjem odgovarajućih ace-

toksi-amida (I—IX) pomoću P₂S₅ u suhom rastvaraču. Iz nastalih acetoksi-tioderivata (X—XVIII) pomoću alkalne hidrolize dobiveni su odgovarajući hidroksi-tioamidi (XIX—XXVII).

HEMISKI INSTITUT

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

91000 SKOPJE

Primljeno 29. oktobra 1971.

TABELA III

Table III: Physical constants of the hydroxythioamides



No.	Formula	M.p., °C	Boiling point, °C	Refraction index, D _D ²⁰	Density, g/cm ³	IR, cm ⁻¹
XIX	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	103-100	173-170	1.471	1.177	1715
XX	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	117-118	177-178	1.472	1.177	1715
XXI	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	123-124	183-184	1.473	1.178	1715
XXII	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	126-127	186-187	1.474	1.179	1715
XXIII	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	130-131	190-191	1.475	1.180	1715
XXIV	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	134-135	194-195	1.476	1.181	1715
XXV	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	138-139	198-199	1.477	1.182	1715
XXVI	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	142-143	202-203	1.478	1.183	1715
XXVII	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	146-147	206-207	1.479	1.184	1715

1. M. Jančevska, K. Janković and V. Prisaganec, *J. Org. Chem.*, **36**, 1967, 27.
 2. M. Jančevska, G. Janković, *J. Org. Chem.*, **36**, 1967, 28.
 3. M. Jančevska and V. Prisaganec, *J. Org. Chem.*, **36**, 1967, 29.
 4. F. Klingenberg and J. H. H. van den Berg, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1951, 2882.
 5. R. K. Hurd and G. La. Marz, *J. Org. Chem.*, **12**, 1947, 517.
 6. R. H. Wiley, *J. Org. Chem.*, **12**, 1947, 518.
 7. R. Wolfenbarger, *Chem. Zvest.*, **6**, 1911, 1081; *Ber.*, **44**, 1911, 281.
 8. K. Janković, *Ber.*, **92**, 1919, 78; *J. Org. Chem.*, **34**, 1969, 1022.

ZAVOD

Školski zavod i tehnička škola
M. Jančevska i V. Prisaganec

Opisano je sinteza i fizičke osobine novih hidroksi-tioamida (XIX—XXVII) dobivenih hidrolizom acetoksi-tioamida (X—XVIII) pomoću P₂S₅ u suhom rastvaraču. Iz nastalih acetoksi-tioderivata (X—XVIII) pomoću alkalne hidrolize dobiveni su odgovarajući hidroksi-tioamidi (XIX—XXVII).