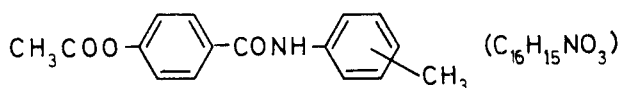


BELEŠKA -- NOTE

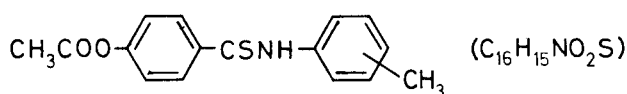
ÜBER *p*-HYDROXY-THIOBENZOESÄURE-TOLUIDIDE

MIROSLAVA M. JANČEVSKA und VASILKA D. PRISAĀANEC

Zur Bestätigung der früheren Resultate über die Schwefelung der Aromatischen und Heteroaromatischen Oxycarbonsäureaniliden⁽¹⁻³⁾, wenn vorher die Hydroxylgruppe durch Acetylieren geschützt wird, wurden die Darstellungen von *p*-Hydroxybenz (*o*, *m*, *p*)-thiotoluidide (Tabelle III) durchgeführt.

TABELLE I
p-Acetoxybenz-Toluidide

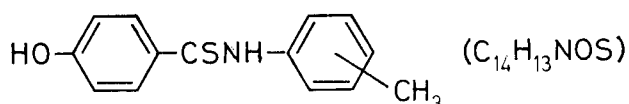
No	CH ₃	Ausbeute %	Schmp. °C (unkorr.)	Analyse: Ber./Gef.		
				%C	%H	%N
I	ortho	93	130–131	71,36	5,61	5,21
				71,06	5,81	5,30
II	meta	95	98–99	71,36	5,61	5,21
				71,12	5,58	5,25
III	para ⁸	94	174–175	71,36	5,61	5,21
				71,20	5,63	5,20

TABELLE II
p-Acetoxybenz-Thiotoluidide

No	CH ₃	Ausbeute %	Schmp. °C (unkorr.)	Analyse: Ber./Gef.		
				C%	%H	%N
IV	ortho	97	119–120	67,42	5,31	4,92
				67,48	5,22	4,75
V	meta	96	110–111	67,42	5,31	4,92
				67,43	5,64	4,80
VI	para	94	153–154	67,42	5,31	4,92
				67,35	5,30	4,85

Die Schwefelung von Aniliden (Tabelle I) mit Phosphorpentasulfid wurde in trockenen Lösungsmitteln (Dioxan, Pyridin)^(4,5), nach der vorherigen Blockierung der freien Hydroxylgruppe, überföhrt. Die freie Hydroxylgruppe wurde mit verschiedenen Gruppen (Acetyl, Carbobenzoxy, Carbetoxy) blockiert und nach zahlreichen Versuchen wurde festgestellt, dass die Acetylgruppe die wirksamste ist.

TABELLE III
p-Hydroxybenz-Thiotoluidide



No	CH ₃	Ausbeute %	Schmp. °C (unkorr.)	Analyse: Ber./Gef.		
				%C	%H	%N
VII	ortho	98	159–160	69,19	5,39	5,67
				69,31	5,51	5,55
VIII	meta	97	72–73	69,19	5,39	5,76
				68,98	5,26	5,79
IX	para	97	190–191	69,19	5,39	5,76
				69,14	5,56	5,72

Nach der ausgeführten Schwefelung (Tabelle II) wurde durch Erwärmen mit wässriger Natronlauge (1N NaOH) die Acetylgruppe leicht abgespalten und die Hydroxybenzthiotoluidide (Tabelle III) erfolgreich dargestellt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

p-Acetoxybenz-(ortho, meta, para)-Toluidide (I–III)

In eine Pyridin Lösung von 5,35 g (0,05 Mol) ortho- bzw. meta- bzw. para-Toluidin wurde in Laufe von 30–40 Minuten tropfenweise 9,93 g (0,05 Mol) *p*-acetoxybenzoylchlorid^(6,7) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde, nach Beendigung der Reaktion, ins Eiswasser gegossen. Das ausgeschiedene rohe Produkt wurde abfiltriert und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man farblose Nadeln (Tabelle I).

p-Acetoxybenz-(ortho, meta, para)-Thiotoluidide (IV–VI)

Zu einer warmen Lösung von 2,7 g (0,01 Mol) Toluidid (I–III) in 10 ml trockenem Pyridin bzw. Dioxan wurde 2,22 g (0,01 Mol) Phosphorpentasulfid portionsweise zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 20–40 Minuten zu gelindem Sieden erhitzt. Die Farbe des Gemisches ändert sich von gelb bis dunkel rot. Danach wurde es in 200 ml Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Rohprodukt erstarrte alsbald zu einer braunen Kristallmasse, die abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wurde. Die weitere Reinigung konnte durch Umkristallisieren aus Äthanol durchgeführt werden (gelbe Kristalle).

p-Hydroxybenz-(ortho, meta, para)-Thiitoluidide (VII—IX)

Das Gemisch von Thiitoluidid (IV—VI) und 12 ml 1N wässriger NaOH wurde im Wasserbad 15 Minuten auf 80—90° erwärmt. Die gebildete gelbe Lösung wurde filtriert und nach Abkühlen mit 1N HCl bis pH 3—4 angesäuert. Der ausgeschiedene Hydroxyderivat wurde abgesaugt und mit Wasser abgewaschen. Er wurde aus Äthanol umkristallisiert (gelbe Kristalle).

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

Eingegangen den 10 November 1971

ИЗВОД

О ТОЛУИДИДИМА *p*-ХИДРОКСИТИОБЕНЗОЕВЕ КИСЕЛИНЕ

МИРОСЛАВА М. ЈАНЧЕВСКА и ВАСИЛКА Д. ПРИСАЃАНЕЦ

Из орто-, мета-, и пара-толуидида *p*-ацетоксибензоеве киселине (Табела I) могу се, погодном обрадом са фосфорпентасулфидом у сухом пиридину или диоксану, припремити одговарајући ацетокси-тиоамиди (Табела II). Хидролизом (са 1N NaOH) из једињења (Табела II) добивени су тражени хидрокси-бензотиолуидиди (Табела III) у добром приносу.

Хемијски институт,
Природно-математички факултет
Скопје

Примљено 10. новембра 1971.

LITERATUR

1. Jančevska M., Jakopčić K. und Mahn V., Croat. Chem. Acta **37**, 67 (1965).
2. Jančevska M. und Prisađaneц B., Гог. зборник на ПМФ-Скопје **17—18**, 131 (1966—1967).
3. Jančevska M., Bull. Soc. chim. Beograd **31**, 149 (1966).
4. Klingsberg E. and Pappa D., J. Am. Chem. Soc. **73**, 4988 (1951).
5. Hurd R. und De La Mater G., Chem Rev., **61**, 45 (1961).
6. Fischer E., Ber. **52**, 73 (1919).
7. Kaufmann A. und Luterbacher A., Ber. **42**, 3483 (1909).
8. Anschütz R., Ann. **442**, 39 (1922).