



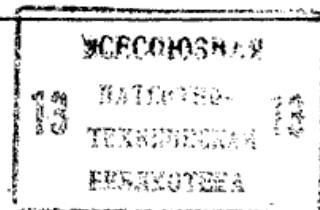
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1121261 A

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

3 (5D) C 07 D 263/58; C 07 D 215/16;
C 07 D 213/60; C 07 D 277/68//
//A 01 N 37/18

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3506165/23-04

(22) 28.10.82

(46) 30.10.84. Бюл. № 40

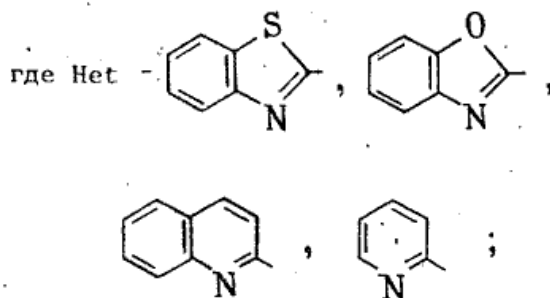
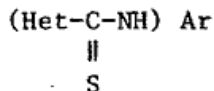
(72) С.И. Бурмистров, Л.Г. Романовская, А.П. Ранский и Т.Я. Машенко
(71) Днепропетровский ордена Трудового Красного Знамени химико-технологический институт им. Ф.Э. Дзержинского

(53) 547.283.2.07(088.8)

(56) 1. Чухахин О.П., Пушкарева З.В., Дариенко Е.П. Синтез и свойства некоторых бис- α -тиохиальдинов. — ЖОХ, 1963, № 33, 2401.

2. Saikachi H., Hisano T. Synthetic studies on fungicidal agents. X. Reaction of 2-methylbenzothiazole and aromatic primary amines (or nitro compounds) in the presence of sulfur. — "J. Pharm. Soc. Japan", 1959, 79, № 10, 1305.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АРИЛАМИДОВ ГЕТЕРИЛТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ общей формулы



Ar — C_6H_5 , p — $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, p — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$,
 p — $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, C_6H_4 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4$;
 p — 1,2,

нагреванием ароматических гетероциклических соединений, содержащих активную метильную группу с соответствующими ароматическими аминами и серой, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевых продуктов, сокращения продолжительности процесса и расширения ассортимента ариламидов гетерилтиокарбонновых кислот, процесс проводят в присутствии каталитических количеств сульфида натрия при 140–160°C.

(19) SU (11) 1121261 A

Изобретение относится к органической химии и представляет собой способ получения ариламинов гетерилтиокарбоновых кислот, используемых в качестве фунгицидов, лекарственных препаратов и промежуточных продуктов в химической промышленности.

Известен способ получения ариламинов гетерилтиокарбоновых кислот нагреванием гетероциклических соединений, содержащих активную метильную группу, с серой и ароматическими аминами [1].

К недостаткам указанного способа следует отнести низкий выход целевого продукта и большое время проведения реакции.

Наиболее близким к изобретению является способ получения ариламинов гетерилтиокарбоновых кислот, а именно 2-бензтиазолилтиокарбоновой кислоты, заключающийся в том, что 2-метилбензтиазол, серу и ароматический амин (анилин, анизидин, толуидин и др.), взятые в стехиометрическом соотношении, выдерживают 30 ч при 160-170°C. В результате реакции получают два продукта - соответствующий ариламид гетерилтиокарбоновой кислоты и бис-(бензтиазолил-2) с суммарным выходом 28-52% [2].

Существенными недостатками данного способа являются низкий выход целевого продукта 13-27% от теоретического, получение побочного продукта в количестве 13-28%, а также большая продолжительность реакции 30 ч.

Цель изобретения - увеличение выхода продукта, сокращение времени процесса и расширение ассортимента ариламинов гетерилтиокарбоновых кислот.

Поставленная цель достигается нагреванием взятых в стехиометрических соотношениях ароматического гетероциклического соединения, содержащего активную метильную группу, с серой и ароматическим амином при 140-160°C в присутствии каталитических количеств сульфида натрия.

Время реакции 1-25 ч в зависимости от исходных соединений. Выход ариламинов гетерилтиокарбоновых кислот составляет 41-83% от теоретического.

Разработанный метод синтеза гетероциклических тиоариламинов позволяет впервые получить ариламиды бензоксазол-2-тиокарбоновой кислоты.

Пример 1. Смесь 14,92 г (0,1 моль) 2-метил-бензтиазола, 14,77 г (0,12 моль) *m*-анизидина, 10,25 г (0,32 моль) серы и 0,6 г (0,0025 моль) сульфида натрия нагревают до 160°C и выдерживают при этой температуре 25 ч. Реакционную массу обрабатывают бензолом, фильтруют от серы. Непрореагировавшие исходные отмыывают разбавленным раствором соляной кислоты. Растворитель отгоняют. Выход продукта 27,1 г или 90,2% от теоретического (по прототипу 24,2%). Т.пл. 115-119°C. После перекристаллизации из *i*-PrOH выход 24,91 г или 82,9% от теоретического. Т.пл. 128-129°C.

Пример 2. Смесь 9,31 г (0,1 моль) α -пиколина, 18,47 г (0,15 моль) *p*-анизидина, 9,62 г (0,3 моль) серы и 1,92 г (0,008 моль) сульфида натрия выдерживают при 150-160°C в течение 12 ч. Исходные отгоняют в вакууме. Остаток обрабатывают горячим спиртом. Серу отфильтровывают, растворитель отгоняют. Выход продукта 20,3 г или 83,1% от теоретического. Выход перекристаллизованного из *i*-PrOH продукта 18,43 г или 75,1% от теоретического. Т.пл. 101-102°C.

Пример 3. Смесь 28,63 г (0,2 моль) хинальдина, 10,81 г (0,1 моль) *p*-фенилендиамина, 20,52 г (0,64 моль) серы и 2,4 г (0,01 моль) сульфида натрия выдерживают при 150-160°C 40 мин. Непрореагировавшие исходные отгоняют в вакууме. Продукт извлекают горячей 10%-ной щелочью. Щелочной раствор нейтрализуют соляной кислотой. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой и сушат. Выход продукта 38,5 г или 85,2% от теоретического. Т.пл. 298-300°C. При перекристаллизации из ДМФА выход продукта составляет 35,42 г или 78,41% от теоретического. Т.пл. 305-305,5°C.

Пример 4. Смесь 13,32 г (0,1 моль) 2-метил-бензоксазола, 12,32 г (0,1 моль) *n*-анизидина, 9,62 г (0,3 моль) серы и 1,92 г (0,008 моль) сульфида натрия выдерживают при 150-160°C в течение 12 ч. Реакционную массу обрабатывают горячим 10%-ным раствором щелочи, фильтруют. Щелочной раствор подкисляют соляной кислотой до слабо кислой среды. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой и сушат. Выход продукта

11,97 г или 42,1% от теоретического. Т. пл. 122–123°C (из толуола).

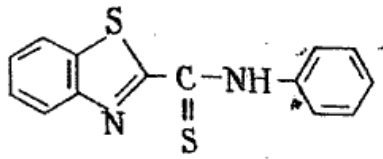
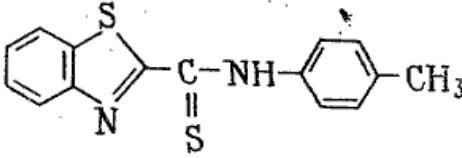
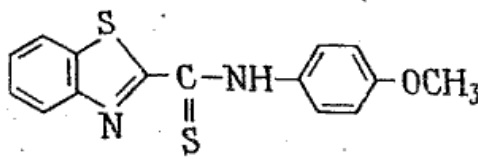
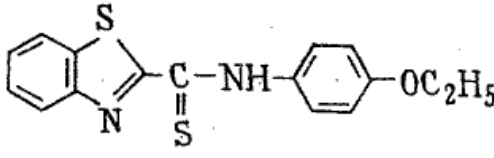
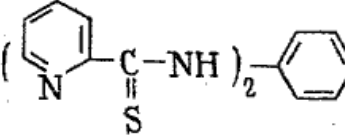
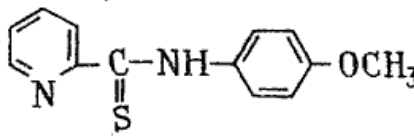
Аналогично можно получить соединения 2-метил-бензоксазола с другими ароматическими аминами.

Полученные ариламины гетерилтиокарбоновых кислот представлены в таблице.

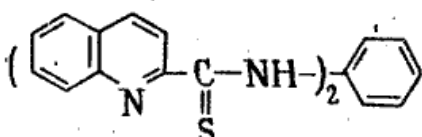
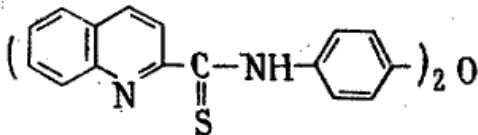
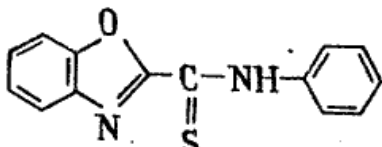
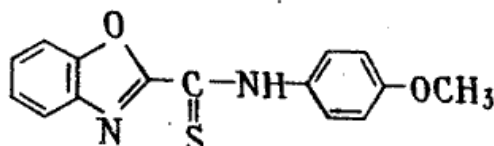
Строение продуктов подтверждено элементарным анализом, ИК-спектроскопией. ИК-спектры снимались на приборе UR-20 в таблетках с LiF и KBr. В спектрах имеется характерная полоса для группы N-H в ароматических амидах в области 3300 см⁻¹, полосы

в области 1470–1465 см⁻¹, характеризующие колебания C=S в группировке NH-C=S, 1385–1380 и 1120–1140 см⁻¹, соответственно колебания C=S и N-C=S-группировок.

Предлагаемый способ получения ариламинов гетерилтиокарбоновых кислот обеспечивает по сравнению с прототипом (он же базовый объект) увеличение выхода целевых продуктов на 14–58%, распространение реакции данного типа на 2-метил-бензоксазол, т.е. расширение ассортимента ариламинов гетерилтиокарбоновых кислот, сокращение времени протекания реакции.

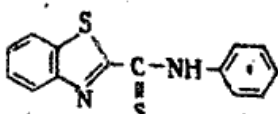
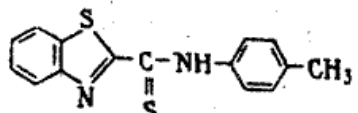
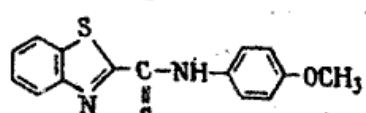
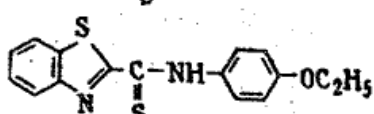
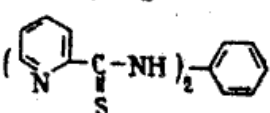
Структурная формула продукта	Количество катализатора в молях на 1 моль исходного гетероциклического соединения	Продолжительность реакции, ч	Выход продукта, % от теоретического
1	2	3	4
	0,05	21	67,3 (19,3)
	0,05	18	55,4 (18,5)
	0,025	25	82,9 (24,2)
	0,05	25	41,8 (27,5)
	0,05	12	47,5
	0,08	12	75,1

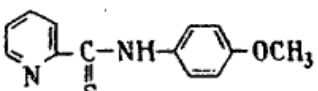
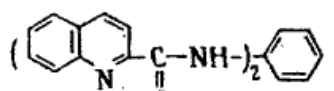
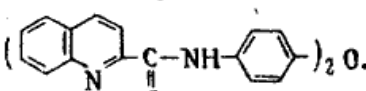
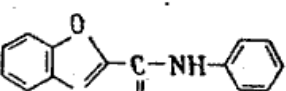
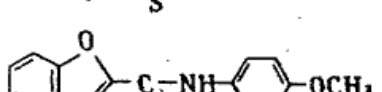
Продолжение таблицы

1	2	3	4
	0,05	0,66	78,4
	0,05	11	75,1
	0,08	12	41,6
	0,08	12	42,1

Продолжение таблицы

Структурная формула продукта	Характеристика продукта				
	Т. пл., °C		Содержание, % (найдено/вычисл.)		
	синтезированного	литературные данные	N	S	O

	154	155-156			
	155-156	158-159			
	128-129	130-131			
	140-141	142-143			
	212-213	215			

Структурная формула продукта	Характеристика продукта				
	Т пл. °С		Содержание, % (найдено/вычис-)		
	синтезиро- ванного	литера- турные данные	N	S	O
	101-102	101-103			
	305-305,5	306			
	202-202,5	200-201			
	110-111	-	11,02/10,81	12,61/12,35	6,29/6,32
	122-123	-	9,85/9,65	11,28/11,09	11,26/11,11

Составитель В. Волков

Редактор А. Гулько Техред С. Мигунова Корректор С. Черни

Заказ 7883/17 Тираж 409 Подписное

ВНИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4