



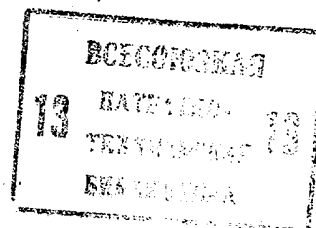
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1027157 A

3(51) C 07 C 153/05

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

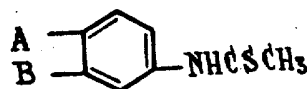


(21) 3363601/23-04
(22) 13.10.81
(46) 07.07.83. Бюл. № 25
(72) М. С. Любич, И. М. Ковриженко
и Э. Б. Сумская

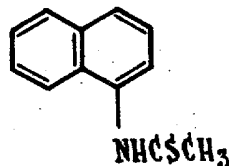
(71) Всесоюзный государственный орде-
на Трудового Красного Знамени научно-
исследовательский и проектный институт
химико-фотографической промышленности
(53) 547.553.07 (088.8)

(56) 1. Jacobson P. Синтез тиацетиль-
ных производных. Ber. 19, 1071, 1897.
2. Киприанов А. И., Ушенко И. К.,
Сыч Е. Д., Синтез тиацетильных краси-
телей. - ТОХ. Т. 15, 1945, № 3, с. 200
(прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТИО-
АЦЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРОМА-
ТИЧЕСКИХ АМИНОВ формулы



или

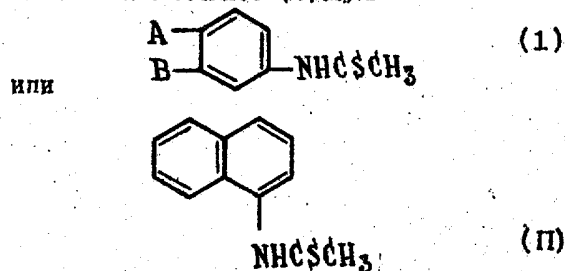


где А - водород, метил или метилмеркап-
тогруппа;

В - водород метоксигруппа,
путем взаимодействия ацетильных произ-
водных соответствующих ароматических
аминов с пентасернистым фосфором при
40-65°C и в присутствии растворителя
с выделением целевого продукта, от-
личающийся тем, что, с целью
повышения выхода целевых продуктов и
упрощения выделения продукта, в качес-
тве растворителя используют диоксан, а
целевой продукт осаждают водой.

(19) SU (11) 1027157 A

Изобретение относится к способу получения тиоацетильных производных ароматических аминов формулы



где А - водород, метил, или метилмеркаптогруппа;

В - водород или метоксигруппа.

Указанные соединения используют для получения замещенных 2-метилбензотиазолов, являющихся промежуточными продуктами для синтеза полиметиновых красителей, применяемых в качестве спектральных сенсibilizаторов галогенсеребрянных фотографических эмульсий.

Известен способ получения тиоацетильных производных ароматических аминов сплавлением соответствующих ацетильных производных с пентасернистым фосфором. По окончании сплавления реакционную массу обрабатывают этиловым спиртом, при этом происходит интенсивное выделение сероводорода. Реакционный продукт, содержащий значительное количество исходного, обрабатывают раствором едкого натра. Полученный раствор подкисляют серной кислотой, пропускают в него углекислый газ и отфильтровывают соответствующие тиоацетильные производные с выходами 39-52% [1].

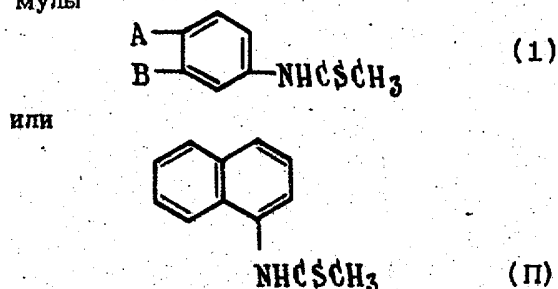
Недостатком этого способа является низкий выход (39-52%), недостаточная чистота и сложность выделения целевых продуктов и образование при этом значительных количеств сероводорода.

Наиболее близким по технической сущности к изобретению является способ получения тиоацетильных производных ароматических аминов путем взаимодействия ацетильных производных ароматических аминов с пентасернистым фосфором в среде толуола, бензола при температуре 20-100°C [2].

Однако выходы целевых продуктов по этому способу составляют лишь 40-60%, а для таких соединений как α-тиоацетатнафталид при увеличении масштаба загрузки резко падает выход. Выделение продукта проводят выпариванием растворителя и перекристаллизацией продукта.

Цель изобретения - повышение выхода целевого продукта и упрощение выделения продукта.

Поставленная цель достигается согласно способу получения тиоацетильных производных ароматических аминов формулы



где А - водород, метил или метилмеркаптогруппа;

В - водород, метоксигруппа, путем взаимодействия ацетильных производных соответствующих ароматических аминов с P_2S_5 при 40-65°C в растворе диоксана с последующим осаждением продукта водой.

Нагревание реакционной массы продолжается до исчезновения на хроматограмме пятна исходного ацетильного производного. Отсутствие последнего в реакционной массе позволяет осаждаемые целевые продукты водой. Выходы целевых продуктов достигают 83-90%.

Применение других растворителей типа диизоамилового эфира или дибензилового эфира приводит к низкому выходу целевого продукта 25%.

Пример 1. Получение тиоацетанилида.

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, механической мешалкой с глицериновым раствором и термометром, помещают 16,9 г ацетанилида (0,125 гмоль), 11,1 г пентасернистого фосфора (0,05 гмоль) и 150 мл диоксана.

Реакционную массу при интенсивном перемешивании нагревают на силиконовой бане при температуре в массе 60-65°C в течение 2 ч 20 мин. Диоксанный раствор декантируют через фильтр в колбу, а шлам дважды обрабатывают горячим диоксаном порциями до 50 мл, фильтруя вытяжку в ту же колбу. Диоксан отгоняют на ротационном испарителе. К остатку добавляют 60 мл холодной воды и оставляют для кристаллизации на 16 ч в холодильном шкафу. Выпавший осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, подсушивают сначала на воздухе, а затем в

эксикаторе над серной кислотой в вакууме.

Выход 16,7 г (83%) от теоретического. Т.пл. 70–72°C.

Для получения 2-метилбензтиазола продукт может быть использован без дальнейшей очистки. Для получения аналитически чистого образца полученный продукт перекристаллизовывают из 25%-ного этилового спирта.

Пример 2. Получение тиоацетил- η -толуидина.

В трехгорлую колбу, емкостью 0,75 мл, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, загружают 37,2 г (0,25 гмоль) ацетил- η -толуидина, 22,2 г (0,1 гмоль) тонкорастертого пятисернистого фосфора и 300 мл диоксана.

Смесь нагревают на водяной бане до 40–45°C и интенсивно перемешивают при этой температуре в течение 5 ч. При этом содержимое колбы темнеет, а на ее стенках и мешалке появляются черные капельки смолы. По окончании нагревания горячую реакционную массу фильтруют, шлам экстрагируют при 60°C в течение 15 мин 100 мл диоксана. Эту операцию повторяют еще один раз. Диоксановые экстракты присоединяют к основному фильтрату и при комнатной температуре и перемешивании выливают в 3 л воды. При этом выделяется обильный осадок. После охлаждения в холодильном шкафу в течение 15–16 ч осадок отфильтровывают, промывают 300 мл воды и высушивают в вакуум-эксикаторе.

Выход 37,2 г (90% от теоретического). Т.пл. 127–129°C. Продукт может быть использован для получения 2,6-диметилбензтиазола без дальнейшей очистки. Для получения аналитически чистого образца полученный продукт перекристаллизовывают из бензола.

Пример 3. Получение 2-метилмеркапто-5-тиоацетаминиазола.

В колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, загружают 10,6 г 2-метилмеркапто-5-ацетаминиазола (0,05 гмоль), 4,6 г пятисернистого фосфора (0,02 гмоль) и 60 мл диоксана.

Реакционную массу нагревают на водяной бане при 60–65°C и интенсивно перемешивании в течение 70 мин. Диоксанный раствор фильтруют в склянку Бунзена с 600 мл холодной воды. Шлам об-

рабатывают дважды кипящим диоксаном порциями по 25 мл, который отфильтровывают в ту же склянку, что и основной раствор. Смесь оставляют в холодильном шкафу на 16–20 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, тщательно отжимают, переносят в стеклянную кювету и высушивают в эксикаторе над серной кислотой.

Выход 9,9 г (87,4% от теоретического). Т.пл. 94–96°C.

Для получения 2-метил-5-метокси-6-метилмеркаптобензтиазола продукт может быть использован без дальнейшей очистки. Для получения аналитически чистого образца полученный продукт перекристаллизовывают из бензола.

Пример 4. Получение α -тио-ацетнафталида.

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой с глицириновым затвором и термометром, загружают 11,1 г α -ацетнафталида (0,06 гмоль), 5,33 г пятисернистого фосфора (0,024 гмоль) и 75 мл диоксана.

Реакционную смесь при интенсивном перемешивании нагревают на силиконовой бане при температуре в массе 60–65°C в течение 2 ч 20 мин. Диоксанный раствор декантируют через фильтр в колбу, а шлам дважды обрабатывают горячим диоксаном порциями по 25 мл, фильтруя вытяжку в ту же колбу. К остывшему до комнатной температуры раствору добавляют 400 мл холодной воды и оставляют для кристаллизации в холодильном шкафу на 16–20 ч. На следующий день выпавший осадок отфильтровывают и сушат сначала на воздухе, а затем в эксикаторе над серной кислотой в вакууме.

Выход 10,22 г (84,5% от теоретического). Т.пл. 107–109°C. Для получения 2-метил-4,5-бензбензтиазола продукт может быть использован без дальнейшей очистки. Для получения аналитически чистого образца полученный продукт переосаждают из щелочи углекислотой.

Таким образом, предложенный способ позволяет повысить выход целевых продуктов с 40–60% до 83–90% и значительно упростить выделение целевых продуктов разбавлением реакционной массы водой.