(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) 1583 96

Int.Cl.³ 3(51) C 07 C149/42

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2292 462 (22) 15.04.81 (44) 12.01.83

(71) siehe (72)
(72) GEWALD, KARL,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;SCHAEFER, HARRY,DR. RER. NAT.;DD;
(73) siehe (72)
(74) TU DRESDEN, DIREKT. F. FORSCHG., BFN, 8027 DRESDEN, MOMMSENSTR. 13

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SUBSTITUIERTEN 3-AMINOTHIOPHENOLEN

(57) Die Titelverbindungen I, die als Zwischenprodukte Verwendung finden können, werden erfindungsgemäß durch ein einfaches Verfahren zugänglich gemacht, indem entweder die 2-Amino-3-cyanthiopyran-6-ylidencyanessigsäurederivate II mit Basen behandelt oder die Thiapyryliumsalze III in einer Stufe sukzessive mit Cyanessigsäurederivaten in Gegenwart von Triethylamin und Natriumalkoholat umgesetzt werden.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von substituierten 3-Aminothiophenolen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten 3-Aminothiophenolen, die als Additive, Polymerisationsregulatoren sowie als Zwischenprodukte insbesondere zur Herstellung von Farbstoffen und kondensierten Heterocyclen Verwendung finden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Alle bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von 3-Aminothiophenolen gehen vom bereits vorhandenen Benzolringsystem aus: Für das unsubstituierte 3-Aminothiophenol ist eine Darstellungsmethode die Reduktion des m-Nitrobenzolsulfochlorids nach J.prakt.Chem. [2], 2, 224 (1870), Ber.dtsch.chem.Ges. 8, 1675 (1875), J.Elektrochem.Soc.Japan, Overseas Ed. 27, 201 (1959 und Z.org.Chim. 6, 809 (1970); sie ist jedoch meist mit schlechten Ausbeuten verbunden. Als weitere Synthesemethode ist die Reduktion von m-Nitrorhodanobenzol nach Ber.dtsch.chem.Ges. 48, 1150 (1915) und des m-Nitro- bzw. m-Amino-dibenzyldisulfids nach J.prakt.Chem. [2] 41, 199 (1890) und Ber.dtsch.chem.Ges. 46 778 (1913) bekannt. Ein substituiertes 3-Aminothiophenol wird durch Reaktion von Hydrogensulfid und 3-Amino-2,4,6-trinitrochlorbenzol nach Z.org.Chim. 3, 1245 (1967) erhalten. Verfahren zur Herstellung von 3-Aminothiophenolen durch direkte Cyclisierung wie auch von 3-Aminothiophenolen, die Cyanogruppen in 2- und 4-Stellung enthalten, sind bisher nicht bekannt.

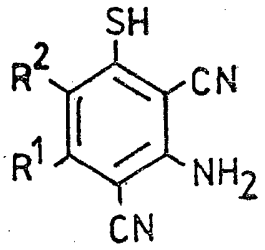
S-Methylderivate von verwandten Thiophenolen sind nach DDR-Pat. 142 541 (1980) aus 1,1-Dicyan-4,4-dimethylthiobutadienen und Cyanessigester dargestellt worden. Auf diesem Weg sind jedoch keine freien Thiophenole erhältlich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, substituierte 3-Aminothiophenole in einfacher Weise herzustellen.

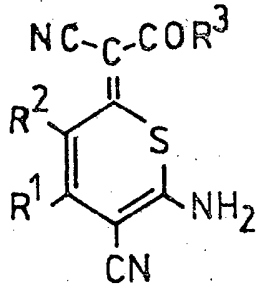
Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, bisher unbekannte substituierte 3-Aminothiophenole durch ein einfaches Verfahren herzustellen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die substituierten 3-Aminothiophenole der allgemeinen Formel I



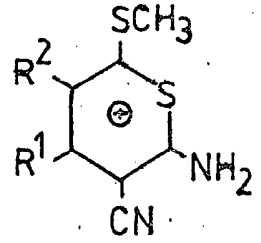
I

worin R^1 eine Alkyl oder Arylgruppe, R^2 eine Alkylgruppe oder ein Wasserstoffatom und R^1/R^2 eine cyclisch verbindende Alkylgruppe bedeuten, hergestellt werden, indem die 2-Amino-3-cyanthiopyran-6-yliden-cyanessigester oder -cyanacetamide der Formel II



II

in der R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzen und R^3 eine Alkoxy- oder Aminogruppe darstellt, durch Behandlung mit starken Basen, vorzugsweise Natriumalkoholat oder methanolische Kalilauge, bei 20-80 °C umgelagert werden. Eine einstufige Variante des Verfahrens besteht darin, daß man Thiopyryliumsalze der allgemeinen Formel III



III

in denen R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzen und die Ausgangsprodukte für die Verbindungen II sind, direkt und in einer Stufe zunächst mit Cyanessigester oder Cyanacetamid in Gegenwart von Triethylamin bei 60-100 °C umsetzt und danach bei 20-80 °C mit Natriumalkoholat oder methanolischer Kalilauge behandelt.

Die 3-Aminothiophenole I können bei Bedarf auch ohne vorherige Isolierung nach üblicher Alkylierung als S-Alkylderivate erhalten werden.

Die Ausgangsprodukte II und III sind nach bekannten, in J.prakt. Chem. 315, 679 (1973) und J.prakt.Chem. 317, 56 (1975) angegebene Verfahren herstellbar.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: 3-Amino-2,4-dicyan-5-ethyl-6-methyl-thiophenol

Variante A: Zu einer 35-40 °C warmen Lösung von 0,5 g Natrium oder 3 g KOH in 30 ml Methanol fügt man unter Rühren 0,01 mol 2-Amino-3-cyan-4-ethyl-5-methyl-thiopyran-6-ylidencyanessigsäuremethylester oder 2-Amino-3-cyan-4-ethyl-5-methyl-thiopyran-6-ylidencyanessigsäureamid bis zur völligen Auflösung hinzu. Man läßt 12 Std. stehen, verdünnt mit 30 ml Wasser und säuert mit halbkonz. Salzsäure an. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus wenig Eisessig umkristallisiert. Ausb. 95 %, Schmp. 210-213 °C.

Variante B: 0,01 mol 2-Amino-3-cyan-4-ethyl-5-methyl-6-methylthio-thiapyryliumjodid werden mit 0,015 mol Cyanessigsäuremethylester in 15 ml Methanol und 0,025 mol Triethylamin 1 Std. unter Rühren in einem Heizbad, dessen Temperatur 70-80 °C beträgt, erwärmt. Nach 3 Std. wird eine Lösung von 0,5 g Natrium in 15 ml Methanol zugesetzt, 10 Min. auf 40° erwärmt und nach 12 Std. wie unter Variante A beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 65 %.

Beispiel 2: 3-Amino-2,4-dicyan-5,6-tetramethylen-thiophenol

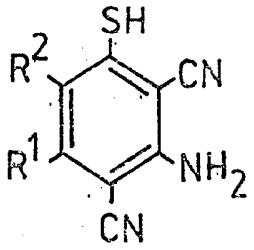
0,5 g Natrium oder 3 g KOH werden in 30 ml Methanol gelöst. Bei 35-40 °C fügt man unter Rühren bis zur völligen Auflösung 0,01 mol 2-Amino-3-cyan-4,5-tetramethylen-thiopyran-6-yliden-cyanessigsäuremethylester zu. Nach 12 Std. wird mit 30 ml Wasser verdünnt und mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 83 %, Schmp. 200-203 °C.

Beispiel 3: 3-Amino-2,4-dicyan-5-ethyl-6-methyl-1-methylthiobenzen

0,5 g Natrium werden in 30 ml Methanol gelöst. Zu der 30-40 °C warmen Lösung gibt man unter Rühren 0,01 mol 2-Amino-3-cyan-4-ethyl-5-methylthiopyran-6-ylidencyanessigsäuremethylester oder 2-Amino-3-cyan-4-ethyl-5-methyl-thiopyran-6-ylidencyanessigsäureamid bis zur völligen Auflösung hinzu. Unter Rühren werden nach 12 Std. 30 ml Wasser und 0,012 mol Dimethylsulfat langsam zugegeben. Nach 2 Std. fügt man noch 50 ml Wasser zu, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Ethanol um. Ausb. 96 %, Schmp. 214-215 °C.

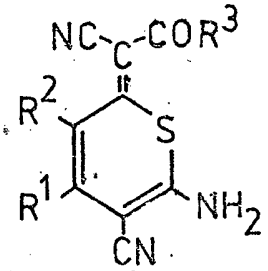
Patentanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von substituierten 3-Aminothiophenolen der allgemeinen Formel I



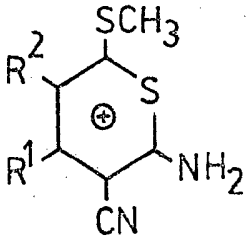
I

worin R^1 eine Alkyl- oder Arylgruppe, R^2 eine Alkylgruppe oder ein Wasserstoffatom und R^1/R^2 eine cyclisch verbindende Alkylgruppe bedeuten gekennzeichnet dadurch, daß entweder die 2-Amino-3-cyanthiopyran-6-ylidencyanessigsäurederivate der allgemeinen Formel II



II

in welcher R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzen und R^3 eine Alkoxy- oder Aminogruppe darstellt, bei 20-80 °C mit einer Base, vorzugsweise Natriumalkoholat oder alkoholischer Kalilauge, behandelt werden, oder die Thiapyryliumsalze der allgemeinen Formel III



III

in einer Stufe bei 80° in Gegenwart von Triethylamin mit Cyanessigsäureester oder Cyanacetamid umgesetzt und danach mit Natriumalkoholat behandelt werden.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß an Stelle der Verbindungen I deren S-Alkylderivate, das sind substituierte 3-Amino-alkylthiobenzene erhalten werden, indem das Reaktionsgemisch vor der Aufarbeitung in üblicher Weise mit Alkylierungsmitteln umgesetzt wird.