

# PATENTSCHRIFT 145 203

**Wirtschaftspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	145 203	(44)	26.11.80	Int. Cl. <sup>3</sup> 3(51)	C 07 D 281/04 C 07 D 281/08
(21)	WP C 07 D / 214 669	(22)	30.07.79		

---

(71) siehe (72)

(72) Hirsch, Bodo, Prof. Dr.rer.nat.habil. Dipl.-Chem.;  
Albrecht, Detlef, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Technische Universität Dresden, Direktorat für Forschung,  
BFSN, 8027 Dresden, Mommsenstraße 13

---

(54) Verfahren zur Herstellung von Zwischenprodukten der  
Naphthalinreihe

---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Thioäthern des 1-Mercapto-2-aminonaphthalins. Diese Verbindungsklasse war bisher nicht auf einfache Weise zugänglich. Durch Verwendung der ungiftigen Tobiassäure anstelle des stark toxischen  $\beta$ -Naphthylamins ist die leichte Herstellung von Naphthol[2.1-d]-1.2.3-dithiazol-2-iumsalsen auch großtechnisch möglich geworden. Diese lassen sich unter ebenfalls unkomplizierten Bedingungen mit solchen Reagenzien, die für nucleophile Substitutionsreaktionen geeignet sind, bei Gegenwart entsprechender Stickstoffbasen in die Thioäther des 1-Mercapto-2-aminonaphthalins überführen, die zu vielfältigen Nachfolgereaktionen befähigt sind.

-1- 214 669

Verfahren zur Herstellung von Zwischenprodukten der  
Naphthalinreihe

---

IPC<sup>2</sup>: C 07 D

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zwischenprodukten der Naphthalinreihe, nämlich von Derivaten des 1-Mercapto-2-aminonaphthalins in Form seiner Thioäther. Sie können für die Herstellung von heterocyclischen und farbigen Verbindungen Verwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Thioäthern des 1-Mercapto-2-aminonaphthalins wurde von T. ZINCKE und Mitarbeitern bearbeitet. Ausgangspunkt dieser Untersuchungen bildete  $\beta$ -Naphthylamin, das mit *o*-Nitrophenylschwefelchlorid umgesetzt wurde (T. ZINCKE, F. FARR, Liebigs Ann. Chem. 391, 82 (1912)). Die prinzipiellen Nachteile dieses Verfahrens liegen einmal im Einsatz des cancerogenen  $\beta$ -Naphthylamins, zum anderen müssen mehrere Reaktionsschritte, zum Teil unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit, begangen werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein technologisch einfaches Verfahren auf der Basis leicht zugänglicher Ausgangsverbindungen zu schaffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mit einem technologisch einfachen Verfahren auf der Basis leicht zugänglicher Ausgangsverbindungen Thioäther des 1-Mercapto-2-aminonaphthalins herzustellen.

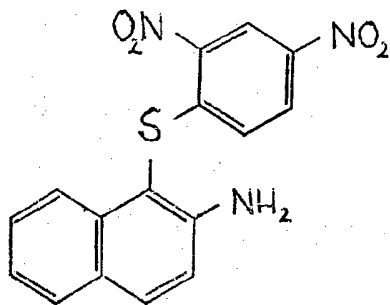
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Herzprodukt, gewonnen aus Tobiassäure und Dischwefeldichlorid, z. B. vorliegend als Perchlorat, mit einer Stickstoffbase, im einfachsten Falle sogar auch mit wäßrigem Ammoniak, in methanolisch-wäßriger Lösung versetzt wird, wobei das intermediär entstehende Mercaptid mit einem gleichzeitig anwesenden Reagenz genügender Reaktivität, z. B. 2.4-Dinitrochlorbenzol, reagiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch eine überraschend einfache Durchführbarkeit aus. In einem einfachen Eintopfverfahren können Thioäther in großer Reinheit hergestellt werden, die sonst überhaupt nicht oder nur sehr schwer darstellbar sind.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

2-Amino-1-(2.4-dinitrophenylmercapto)naphthalin



0,01 Mol Naphtho [2.1-d] -1.2.3-dithiazol-2-iumperchlorat und 0,02 Mol 2.4-Dinitrochlorbenzol werden in 50 ml 50%igem wäßrigem Methanol vorgelegt und auf

ca. 60°C erhitzt. Es werden 0,105 Mol Triäthylamin unter Rühren zugegeben. Innerhalb kurzer Zeit verfärbt sich das zuerst rote Reaktionsgemisch nach Orange; kurz darauf scheidet sich das Reaktionsprodukt aus. Die Ausbeute beträgt 3,3 g (97%). Zur Reinigung wird die Substanz aus Methanol umkristallisiert; es werden rotorangefarbene Kristalle vom Schmelzpunkt 205-206,5°C erhalten.

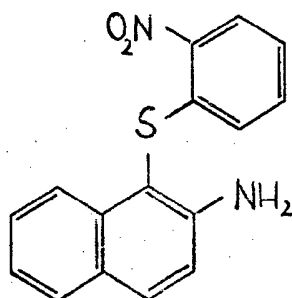
Die gleiche Verbindung entsteht beim Einsatz von Naphthylthiazoniumhydroxid.

#### Beispiel 2

Zu 0,01 Mol Naphthylthiazathioniumperchlorat und 0,02 Mol 2,4-Dinitrochlorbenzol, gelöst in 50%igem wässrigem Methanol, gibt man in der Hitze unter Rühren 0,105 Mol Pyridin. Die Reaktionslösung färbt sich orangerot. Nach Verdampfen eines Teiles Lösungsmittel kristallisiert nach kurzer Zeit das 2-Amino-1-(2,4-dinitrophenylmercapto)naphthalin als orangefarbener Niederschlag in hoher Ausbeute aus, das nach Umkristallisation aus Methanol in rotorangefarbenen rhombischen Kristallen vom Schmelzpunkt 205,5-206,5°C anfällt.

#### Beispiel 3

##### 2-Amino-1-(2-nitrophenylmercapto)naphthalin

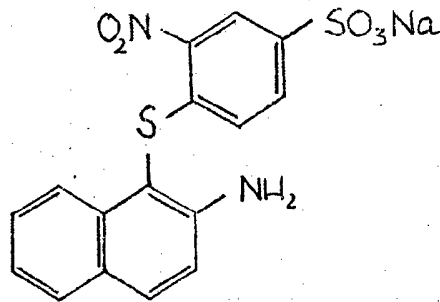


0,01 Mol Naphthylthiazathioniumperchlorat werden mit 0,014 Mol o-Nitrochlorbenzol in 50 ml 50%igem Methanol unter Erwärmen gelöst. Nach Zugabe von 15 ml Triäthylamin

wird die gelborangefarbene Lösung drei bis vier Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird diese eingengt, bis sich das gewünschte gelbe Reaktionsprodukt in hoher Ausbeute mit einem Rohschmelzpunkt von 185 bis 190°C ausgeschieden hat. Nach Umkristallisation aus 60%igem Äthanol werden gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 192,5°C erhalten.

Beispiel 4

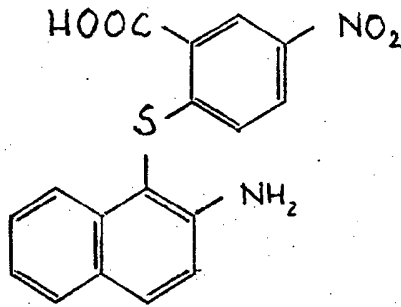
2-Nitro-1-(2-aminonaphthylmercapto)benzolsulfonsäure-(4)



0,01 Mol Naphthylthiazathioniumperchlorat und 0,01 Mol 2-Nitrochlorbenzolsulfonsäure-(4) werden in 50 ml 50%igem Methanol eingetragen und anschließend unter Erwärmen 15 ml Triäthylamin zugegeben. Der orangefarbenen Reaktionsmischung wird nach zehnminütigem Kochen das Triäthylamin im Vakuum entzogen. In die verbleibende Lösung werden 50 ml conc. HCl gegeben, wobei nach kurzem Erhitzen die zitronengelbe freie Säure vollständig auskristallisiert. Das Natriumsalz erhält man durch Erwärmen in 2n Natronlauge und läßt sich aus Methanol umkristallisieren, wobei es in 60%iger Ausbeute anfällt.

Beispiel 5

2-Amino-1-(2-carboxy-4-nitrophenylmercapto)naphthalin



0,01 Mol Naphthothiazathioniumperchlorat und 0,012 Mol 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure werden in 50 ml 50%igem Methanol suspendiert und in der Kälte mit 15 ml Triäthylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 20 Minuten gekocht; nach Zugabe von 50 ml conc. HCl fällt sofort ein Niederschlag aus, der nach Waschen mit Wasser aus 66%igem Methanol umkristallisiert wird. Die Substanz fällt in rotorangefarbenen Prismen vom Schmelzpunkt 142-143,5°C an.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Zwischenprodukten der Naphthalinreihe, nämlich von Derivaten des 1-Mercapto-2-aminonaphthalins in Form seiner Thioäther, gekennzeichnet dadurch, daß das in einer wäßrig-organischen Lösung als Zwischenprodukt anfallende 1-Mercapto-2-aminonaphthalin unter Einwirkung einer Stickstoffbase geeigneter Basizität oder von Ammoniaklösung mit nucleophilen Agenzien umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Basen Triäthylamin, Piperidin, Pyridin, technisch anfallende Pyridinbasen verwendet werden.