



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 265 145 A1

4(51) C 07 D 339/06
C 07 D 409/12

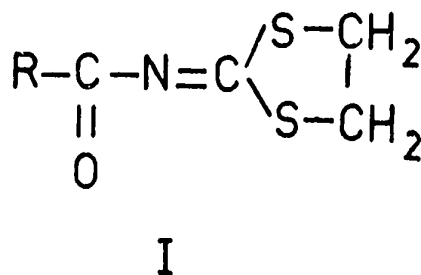
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 D / 307 304 1	(22)	28.09.87	(44)	22.02.89
(71)	Pädagogische Hochschule „N. K. Krupskaja“ Halle, Kröllwitzer Straße 44, Halle, 4050, DD				
(72)	Richter, Monika, Doz. Dr. sc. Dipl.-Chem.; Richter, Wolfgang, Dipl.-Päd.; Weise, Brigitte, DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von 2-(N-Acyl)imino-1,3-dithiolanen				

(65) Verfahren, 1,3-Dithiolane, Carbonsäureamide, Natriumhydrid, Schwefelkohlenstoffe, Alkylierung Dibromethan, Benzothiazol, Heterene, Pflanzenschutzmittel

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-(N-Acyl)imino-1,3-dithiolanen der allgemeinen Formel I, in der R eine Aryl-, gegebenenfalls am Phenylkern ein- oder mehrfach substituierte Arylgruppe; Hetaryl- oder Benzothiazol-2-yl-gruppe bedeuten. Ziel der Erfindung ist es, 2-(N-Acyl)imino-1,3-dithiolane auf einfache, ökonomisch günstige Weise herzustellen. Erfindungsgemäß werden unter einfachen Reaktionsbedingungen substituierte Carbonsäureamide mit Schwefelkohlenstoff und anschließende Alkylierung mit dielektrophilen Agenzien, wie z. B. Dibromethan zu 2-(N-Acyl)imino-1,3-dithiolanen umgesetzt. 2-(N-Acyl)imino-1,3-dithiolane sind als wichtige Zwischenprodukte für Pflanzenschutzmittel von Bedeutung. Formel I



Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von 2-(N-Acyl)imino-1,3-dithiolanen der allgemeinen Formel I, in der R eine Aryl-, gegebenenfalls am Phenylkern ein- oder mehrfach substituierte Arylgruppe-, Hetaryl- oder Benzothiazol-2-yl-gruppe ist, bedeuten, **gekennzeichnet dadurch**, daß substituierte Carbonsäureamide der allgemeinen Formel II, in der R die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, mit Schwefelkohlenstoff unter Rühren bei -20°C und Inertgasatmosphäre in absolutem Dimethylformamid in Gegenwart einer Base, wie z. B. Natriumhydrid, zu dem Intermediat der allgemeinen Formel III, in welcher R die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, und durch anschließende Alkylierung mit dielektrophilen Agenzien, wie z. B. Dibromethan unter Eiskühlung umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiete der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-(N-Acyl-)imino-1,3-dithiolanen der allgemeinen Formel I, in der R eine Aryl-, gegebenenfalls am Phenylkern substituierte Arylgruppe, Hetarylgruppe oder Benzothiazol-2-yl-gruppe bedeuten. Diese Verbindungen stellen wichtige Zwischenprodukte für die Synthese von Pflanzenschutzmitteln dar. Es ist bekannt, daß einige substituierte 1,3-Dithiolane z. B. das 2-(N-C Diethoxyphosponyl)-imino-1,3-dithiolan, das 2-(4-Chlor-2-methylphenyl)imino-1,3-dithiolan und andere mit insektizider, herbizider und fungizider Wirkung als Pflanzenschutzmittel und Schädlingsbekämpfungsmittel verwendet werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bisher sind nur substituierte 1,3-Dithiolane bekannt (vergleiche DDR-PS 119041; USA-PS 4067882; 4065466, 3933851), die nach bekannten Methoden dadurch erhalten werden, daß z. B. Aroylacetonitrile in Gegenwart von Basen in Dimethylsulfoxid mit Schwefelkohlenstoff über die Di-natriumsalze durch Alkylierung mit Dihalogenalkanen, wie z. B. Dichlorethan zu 3-Aroyl-2-cyanoketen-1,3-dithiolanen umgesetzt werden (vergleiche hierzu auch Z. Chem. 17 [1977], 289, Z. Chem. 18 [1978], 345 und Z. Chem. 16 [1976] 389). Ferner werden Phosphinylimino-1,3-dithioetane, die als Pestizide zur Bekämpfung von Nematoden bekannt geworden sind, durch Umsetzung von Phosphinylchloriden mit Ammoniumrhodanid und anschließender Cyclisierung mit Alkylierungsmitteln in Ammoniumhydroxid und Benzen als Lösungsmittel erhalten (vergleiche USA-PS 4067882). Durch Aminolyse von 2-Methylmercapto-1,3-dithiolancarbeniumiod wird das 2-(Benzylimino)-1,3-dithiolan gebildet (vergleiche hierzu J. prakt. Chem. 26 [1964], 279). Ferner konnte durch Reaktion von N-(4-Nitrobenzoyl)-1-pyrrolidincarbimido-yl-chlorid mit 1,2-Ethandithiol das 2-(4-Nitrobenzoyl)-imino-1,3-dithiolan erhalten werden (vergleiche Chem. Ber. 115 [1982], 475). Es sind keine 2-(N-Acyl-)imino-1,3-dithiolane der allgemeinen Formel I beschrieben worden. Diese Stoffklasse ist bisher unbekannt und nicht zugänglich gewesen.

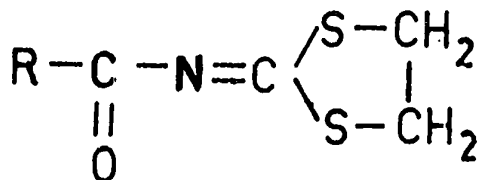
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind 2-(N-Acyl-)imino-1,3-dithiolane nach einem ökonomisch günstigen Verfahren herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, 2-(N-Acyl-)imino-1,3-dithiolane nach einem einfachen, ökonomisch günstigen Verfahren, herzustellen.

Erfindungsgemäß werden 2-(N-Acyl-)imino-1,3-dithiolane der allgemeinen Formel (I),



in welcher

R für Aryl-, gegebenenfalls am Phenylkern substituierten Aryl-, Hetaryl-, oder Benzothiazol-2-yl-gruppe ist, steht, hergestellt durch Umsetzung von substituierten Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel II, in der R die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, mit Schwefelkohlenstoff unter Rühren bei -20°C und Inertgasatmosphäre in absolutem Dimethylformamid in Gegenwart einer Base, wie z. B. Natriumhydrid zu dem Intermediat, der allgemeinen Formel III, in welcher R die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat und durch anschließende Alkylierung mit dielektrophilen Agenzien, wie z. B. Dibromethan unter Eiskühlung.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die Gleichung 1 veranschaulicht.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind beispielsweise die Verbindungen in den Ausführungsbeispielen herstellbar.

Ausführungsbeispiele**Beispiel 1:**

2-(N-(2-Brombenzoyl))imino-1,3-dithiolan

1,99 g (0,01 mol) 2-Brombenzamid werden in 30 ml absolutem Dimethylformamid bei -10 bis -20°C unter ständigem Rühren und Inertgasatmosphäre portionsweise mit 0,48 g (0,02 mol) Natriumhydrid versetzt. Nach 30 min Rühren werden unter Kühlung 2,3 g (0,03 mol) Schwefelkohlenstoff und nach weiteren 30 min 2,8 g (0,015 mol) Dibromethan zugetropft. Es wird noch 3–4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird die Reaktionslösung in 300 ml Eiswasser eingegossen. Der anfallende Feststoff wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

F: $133-135^{\circ}\text{C}$ Ausbeute: 80%Analyse für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNOS}_2$ (302,1)

ber.: C 39,76 H 2,64 N 4,63 S 21,22

gef.: C 39,77 H 2,68 N 4,16 S 21,48

IR(KBr): $\checkmark$ CO/NC 1630, 1570 $-\text{CH}_2-$ 2925, 2830, 740 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ $-\text{S}-\text{CH}_2-(\text{S}, 4\text{H})$ 3,54 ppm.**Beispiel 2:**

2-(N-(Benzothiazol-2-yl))imino-1,3-dithiolan

Wie vorstehend beschrieben aus

1,8 g (0,01 mol) Benzothiazol-2-ylamid und 2,8 g (0,015 mol) Dibromethan

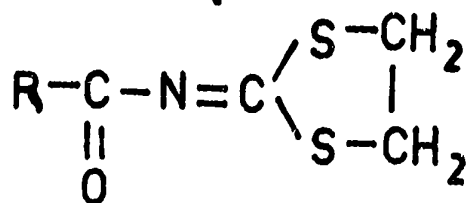
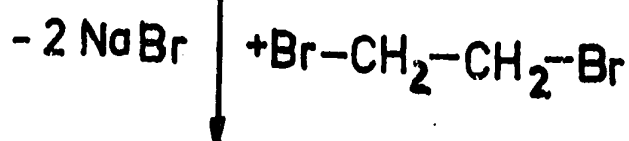
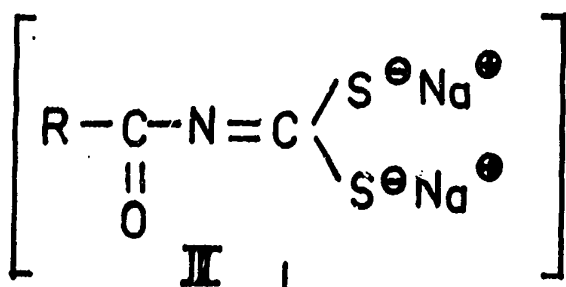
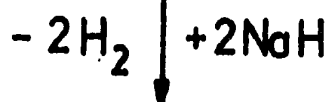
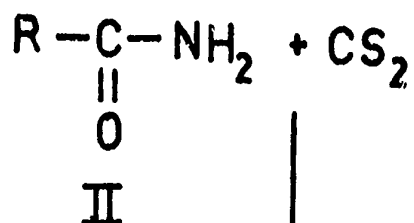
F: $181-183^{\circ}\text{C}$ Ausbeute: 77%Analyse für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}_3$ (280,3)

ber.: C 47,13 H 2,85 N 10,00 S 34,31

gef.: C 47,30 H 2,96 N 9,94 S 33,80

IR(KBr): $\checkmark$ CO/NC 1620, 1560 $-\text{CH}_2-$ 2920, 2825, 1480, 760 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ $-\text{S}-\text{CH}_2-(\text{S}, 4\text{H})$ 3,61 ppm.

Gleichung 1:



I