



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 289 706 2

(22) 29.04.86

(44) 08.10.87

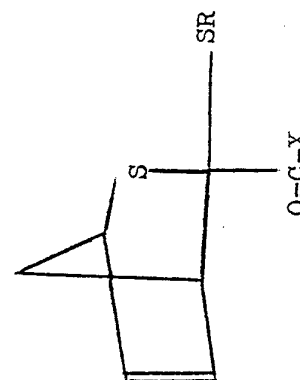
(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD

(72) Thiel, Wilfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Mayer, Roland, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Modrow, Hans W., Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung neuer 2-Thianorbornen-(5)-carbonsäureamide-(3)

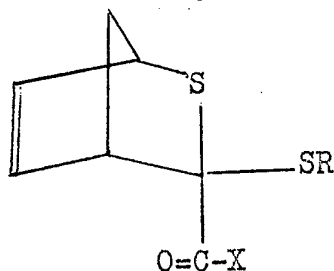
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen 2-Thianorbornen-(5)-carbonsäureamiden-(3), die als organische Zwischenprodukte und Wirksubstanzen von Bedeutung sind. In einem einfachen Verfahren werden 1,1-Dithioxalsäureester-amide mit Cyclopentadien in Anwesenheit eines Lösungsmittels in 2-Thianorbornen-(5)-carbonsäureamide-(3) der Formel II, in der $X = NH_2$, NHR , NR_2 und $R = \text{Alkyl, Aralkyl, Aryl}$ bedeuten, überführt. Formel II

F o r m e l I I



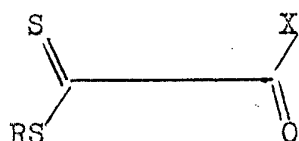
Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von neuen 2-Thianorbornen-(5)-carbonsäureamiden-(3) der Formel



(II),

in der X = NH₂, NHR, NR₂ und R = Alkyl, Aralkyl, Aryl bedeuten, **gekennzeichnet dadurch**, daß 1,1-Dithiooxalsäureester-amide der Formel



(I),

in der R und X die in der Formel II genannte Bedeutung haben, mit Cyclopentadien, gegebenenfalls unter Anwendung eines Lösungsmittels, wie Dichlormethan und Trichlormethan, umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen 2-Thianorbornen-(5)-carbonsäureamiden-(3), die als Wirksubstanzen und organische Zwischenprodukte von Interesse sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

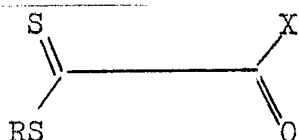
2-Thianorbornene-(5) sind durch Diels-Alder-Cycloadditionsreaktion von Thiocarbonylverbindungen mit Cyclopentadien darstellbar. Eine hohe Dienophilie zeigen aber nur acceptorsubstituierte Thiocarbonylsysteme. So konnten bislang nur 3-Methylthio-3-cyano- (J. Chem. Soc. Perkin I **1975**, 180; Can. J. Chem. **49** [1955] 3755), substituierte 3-Amino-3-cyano- (Chem. Ber. **112** [1979] 1867), 3-Methoxy-3-methoxythiocarbonyl- (Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1665) sowie 3-Trihalogenmethyl-3-halogen- (J. Org. Chem. **1980**, 2601) -2-thianorbornene-(5) aus Thionooxalsäurederivaten dargestellt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, bisher unbekannte 2-Thianorbornen-(5)-carbonsäureamide-(3) durch ein einfaches Verfahren herzustellen.

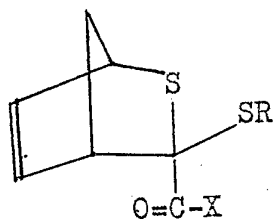
Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, neue 2-Thianorbornen-(5)-carbonsäureamide-(3) aus geeigneten Vorstufen zu synthetisieren. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß 1,1-Dithiooxalsäureesteramide der Formel



I,

in der X = NH₂, NHR, NR₂ und R = Alkyl, Aralkyl und Aryl bedeuten, mit Cyclopentadien, gegebenenfalls unter Anwendung eines Lösungsmittels, zur Reaktion gebracht werden, wobei 2-Thianorbornen-(5)-carbonsäureamide-(3) der Formel



II,

in der X und R die oben genannte Bedeutung haben, resultieren. Als Lösungsmittel eignen sich infolge guter Löslichkeit der Verbindungen der Formel I besonders Dichlormethan und Trichlormethan. In letztem Lösungsmittel läuft die Umsetzung bei Siedetemperatur in 10 bis 30 Minuten quantitativ ab. Die Reaktionstemperatur sollte nicht höher als 100°C gewählt werden, weil sonst bereits die Retroreaktion eintritt.

Ausführungsbeispiele

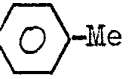
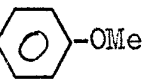
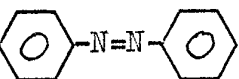
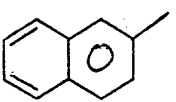
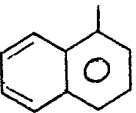
Beispiel 1

3-Methylthio-2-thianorbornen-(5)-carbonsäureamid-(3)

1,35 g (0,01 Mol) 1,1-Dithiooxalsäuremethylester-amid in 25 ml Trichlormethan werden mit 1,32 g (0,02 Mol) frisch destilliertem Cyclopentadien versetzt und erhitzt, bis die rote Dithioesterfärbung verschwunden ist (10 bis 30 Minuten). Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das in quantitativer Ausbeute anfallende Rohprodukt wird in Methanol/Wasser umkristallisiert. Man erhält 1,6 g (80% d. Th.) farblose Kristalle, F. 112 bis 113°C/Zersetzung.

Weitere Beispiele für die Herstellung von Verbindungen der Formel II sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle: Verbindungen der Formel II

Beispiel	R	X	Schmp. in °C/Umkrist. in	Ausbeute in %
2	Et	NH ₂	74-76/MeOH-H ₂ O	80
3	CH ₂ C ₆ H ₅	NH ₂	farbloses Öl	90
4	Me	NH- 	118-120/Z./ CHCl ₃ -Aceton	85
5	Me	NH- 	84-87/MeOH	90
6	Me	NH- 	106-108/Z./	90
7	Me	NH- 	98-100	100
8	Me	NH- 	zähes Öl	90
9	Me		126-128/Z./ CHCl ₃ -Hexan	85
10	Me		107-109/Z./ Cyclohexan	

Z. = Zersetzung (Rückspaltung)

Formelblatt

2951

WP G 07 D/289 706 2

Formel II

