DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 250 318 A1

4(51) C 07 D 335/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

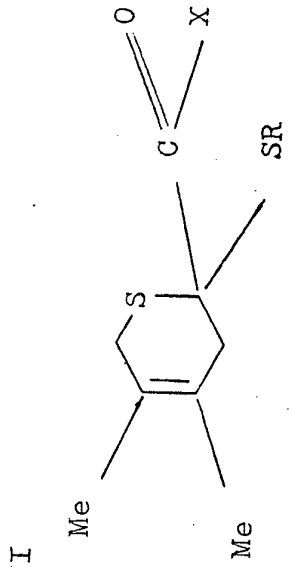
(21) WP C 07 D / 289 705 4 (22) 29.04.86 (44) 08.10.87

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD

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

(54) Verfahren zur Herstellung neuer 3,6-Dihydro-2H-thiopyran-2-carbonsäureamide

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3,6-Dihydro-2H-thiopyran-2-carbonsäureamiden, die als Zwischenprodukte von Bedeutung sind. In einem einfachen Verfahren werden 1,1-Dithiooxalsäureesteramide mit 2,3-Dimethylbutadien, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Lösungsmittels zu 3,6-Dihydro-2H-thiopyran-2-carbonsäureamiden der Formel II, in der X = NH_2, NHR, NR_2 und R = Alkyl, Aralkyl und Aryl bedeuten, cyclisiert. Formel II



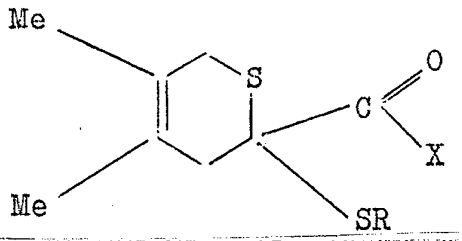
Formel II

ISSN 0433-6461

4 Seiten

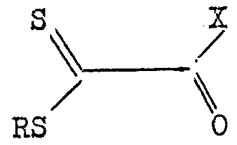
Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung neuer 3,6-Dihydro-2H-thiopyran-2-carbonsäureamide der Formel



(II),

in der X = NH_2, NHR, NR_2 und R = Alkyl, Aralkyl, Aryl bedeuten, **gekennzeichnet dadurch,** daß 1,1-Dithiooxalsäureesteramide der Formel



(I)

in der R und X die oben genannte Bedeutung haben, mit 2,3-Dimethylbutadien, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer 3,6-Dihydro-2H-thiopyran-2-carbonsäureamide, die als Zwischenprodukte von Interesse sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

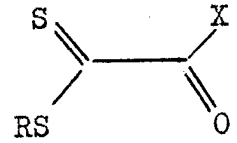
3,6-Dihydro-2H-thiopyrane sind durch Diels-Alder-Cycloadditionsreaktion von Thiocarbonylverbindungen mit Butadienderivaten darstellbar. Eine hohe Dienophilie zeigen aber nur acceptorsubstituierte Thiocarbonylsysteme. So konnten bislang nur 2-Methylthio-2-cyano- (J. Chem. Soc. D **1971**, 1411; J. Chem. Soc. Perkin I **1975**, 180), substituierte 2-Amino-2-cyano- (Tetrahedron Letters **1977**, 2139; Chem. Ber. **112** [1979] 1867), 2-Methylthio-2-methylthio-thiocarbonyl- (Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1482), 2-Methoxy-2-methoxythiocarbonyl- (Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1665), 2-Fluor-2-trifluormethyl- und 2-Alkylthio-2-trifluormethyl- (J. Org. Chem. **30** [1965] 1390) sowie 2-Methylthio-2-alkoxycarbonyl- (J. Org. Chem. **1980**, 2601) -3,6-dihydro-2H-thiopyrane aus Thionooxalsäurederivaten dargestellt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, bisher unbekannte 3,6-Dihydro-2H-thiopyrancarbonsäureamide durch ein eifaches Verfahren herzustellen.

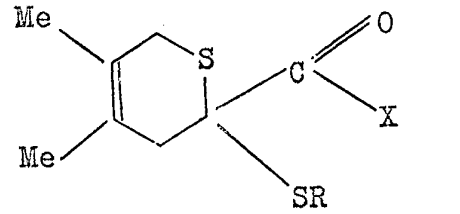
Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, 3,6-Dihydro-2H-thiopyrancarbonsäureamide aus geeigneten Verfahren zu synthetisieren. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die 1,1-Dithiooxalsäureester-amide der Formel



I,

in der X = NH_2, NHR, NR_2 und R = Alkyl, Aralkyl und Aryl bedeuten, mit 2,3-Dimethylbutadien, gegebenenfalls unter Anwendung eines Lösungsmittels, zu 3,6-Dihydro-2H-thiopyran-2-carbonsäureamiden der Formel



II,

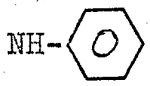
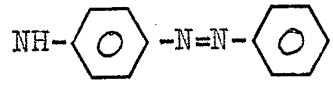
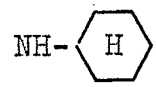
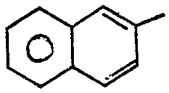
in der X und R die oben genannte Bedeutung haben, umgesetzt werden. Als Lösungsmittel eignen sich infolge guter Löslichkeit der Verbindungen der Formel I besonders Dichlormethan und Trichlormethan. Die Umsetzung läuft bei Temperaturen von 0 bis 100°C mit quantitativer Ausbeute ab.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1
4,5-Dimethyl-2-methylthio-3,6-dihydro-2H-thiopyran-2-carbonsäureamid
1,35 g (0,01 Mol) 1,1-Dithiooxalsäuremethylester-amid und 1,65 g (0,02 Mol) 2,3-Dimethylbutadien werden ca. 4 Stunden in 20 ml Dichlormethan bis zur Entfärbung erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das in quantitativer Ausbeute als Rohprodukt anfallende Thiopyran wird in wenig Ethanol oder Ligroin umkristallisiert. Man erhält 1,5 g (69% der Theorie) weiße Nadeln, F. 95 bis 98°C.

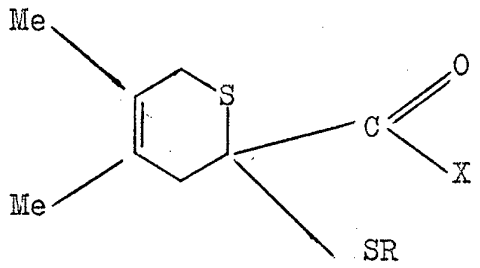
Beispiel 2 bis 9
Es wird analog Beispiel 1 verfahren. Die erhaltenen Verbindungen der Formel II sind in der Tabelle aufgeführt.

Tabelle Weitere Verbindungen der Formel II

Beispiel	R	X	Schmp. in °C/Umkrist. in	Ausb. in % d. Th.
2	Et	NH_2	80–82/EtOH	71
3	$CH_2C_6H_5$	NH_2	117–118/EtOH	80
4	Me		139–140/Ligroin	82
5	Me		88–90/EtOH	85
6	Me		85–86/EtOH	74
7	Me		145–147/EtOH	80
8	Me		140–142/EtOH	68
9	Me		140–142/EtOH	76

Formelblatt

F o r m e l II



15.AUG.1986*88.187