



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 226 889 A1

4(51) C 07 D 339/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 D / 267 042 2	(22)	06.09.84	(44)	04.09.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, 4020 Halle, Universitätsplatz 10, DD
(72)	Rudorf, Wolf-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Schwarz, Ralf, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von substituierten 2-Methylen-4-vinyl-1,3-dithiolanen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen substituierten 2-Methylen-4-vinyl-1,3-dithiolanen. Ziel der Erfindung ist die Synthese dieser Verbindungen nach einem einfachen Verfahren auf der Basis von leicht zugänglichen Ausgangsprodukten. Erfindungsgemäß werden CH-acide Verbindungen in Gegenwart geeigneter Basen mit Schwefelkohlenstoff umgesetzt und die primär entstehenden Dinatriumsalze mit (Z)-1,4-Dichlor-but-2-en alkyliert. Substituierte 2-Methylen-4-vinyl-1,3-dithiolane sind Zwischenprodukte für organische Synthesen, insbesondere für die Herstellung biologisch aktiver Substanzen.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von substituierten 2-Methylen-4-vinyl-1,3-dithiolanen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen substituierten 2-Methylen-4-vinyl-1,3-dithiolanen der allgemeinen Formel I, in der R¹ eine Aryl-, Heteroyl- oder Arylsulfonylgruppe bedeutet. Substituierte 2-Methylen-4-vinyl-1,3-dithiolane sind Zwischenprodukte für organische Synthesen. Sie können für die Herstellung biologisch aktiver Substanzen eine breite Anwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Derartig substituierte 2-Methylen-4-vinyl-1,3-dithiolane sind bisher noch nicht beschrieben worden. Bekannt ist, daß zur Synthese von 1,3-Dithiolanen verschiedene Methoden existieren. Nach den bisher bekannten Verfahren sind die substituierten 2-Methylen-4-vinyl-1,3-dithiolane jedoch nicht erhältlich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung dieser neuen Verbindungen auf der Basis von leicht zugänglichen Ausgangsprodukten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, substituierte 2-Methylen-4-vinyl-1,3-dithiolane nach einem einfachen Verfahren herzustellen.

Erfindungsgemäß werden substituierte 2-Methylen-4-vinyl-1,3-dithiolane der allgemeinen Formel I hergestellt, indem CH-acide Verbindungen der allgemeinen Formel II, in der R¹ dieselbe Bedeutung wie in Formel I hat, entweder

- a) nacheinander mit Natriumhydrid, Schwefelkohlenstoff und (Z)-1,4-Dichlor-but-2-en in einem geeigneten Lösungsmittel - vorzugsweise Dimethylsulfoxid bzw. Dimethylformamid - zur Reaktion gebracht werden oder
- b) unter Einwirkung von Natriumhydrid und Schwefelkohlenstoff in einem inerten Lösungsmittel - vorzugsweise Tetrahydrofuran - zu den Dinatriumsalzen III umgesetzt werden, die isoliert und mit (Z)-1,4-Dichlor-but-2-en alkyliert werden.

Es war überraschend und nicht zu erwarten, daß die Verwendung des (Z)-1,4-Dichlor-but-2-ens als Alkylierungsmittel zu den 4-Vinyl-1,3-dithiolanen führt, da mit der Bildung eines heterocyclischen Siebenringes gerechnet wurde.

Gleichung 1 veranschaulicht das erfindungsgemäße Verfahren, nach dem beispielsweise die Verbindungen der Tabelle 1 darstellbar sind.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

2-(Benzoyl-cyan-methylen)-4-vinyl-1,3-dithiolan

7,2 g Benzoylacetonitril werden in 80 ml absolutem Dimethyl-

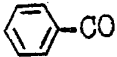
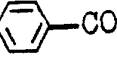
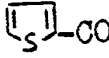
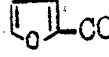
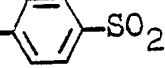
sulfoxid gelöst. Man arbeitet unter einer Inertgasatmosphäre. Unter Rühren und Kühlung werden zunächst 2,4 g Natriumhydrid portionsweise zugegeben und dann tropfenweise 3,8 g Schwefelkohlenstoff. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Zutropfen von 6,3 g (Z)-1,4-Dichlor-but-2-en, gelöst in 10 ml Dimethylsulfoxid, rührt man für weitere 3 Stdn. bei Raumtemperatur, gießt dann in 300 ml Eiswasser, saugt den Feststoff ab und kristallisiert aus Methanol um.

Beispiel 2:

2-(p-Toluensulfonyl-cyan-methylen)-4-vinyl-1,3-dithiolan

Zu einer Suspension von 2,4 g Natriumhydrid in 120 ml absolutem Tetrahydrofuran werden bei 0 °C 9,75 g p-Toluensulfonylacetonitril, gelöst in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran, unter schnellem Rühren gegeben. Nach 30 min. fügt man 3,8 g Schwefelkohlenstoff hinzu, rührt 2 Stdn. bei 0 °C und 12 Stdn. bei Raumtemperatur. Das Tetrahydrofuran wird im Vakuum entfernt und das erhaltene Dinatriumsalz in 200 ml Aceton gelöst. Bei 0 °C werden 6,3 g (Z)-1,4-Dichlor-but-2-en zutropft. Man rührt noch 3 Stdn. bei Raumtemperatur und gießt in Eiswasser ein. Der erhaltene Feststoff wird abgesaugt und umkristallisiert.

Tabelle 1

R ¹	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)
	111-113	61
Br- 	150-152	57
	97-99	50
	117-119	48
CH ₃ - 	121-123	45

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von neuen substituierten 2-Methylen-4-vinyl-1,3-dithiolanen der allgemeinen Formel I, in der R^1 eine Aroyl-, Hetaryl- oder Arylsulfonylgruppe bedeutet, gekennzeichnet dadurch, daß CH-acide Verbindungen der allgemeinen Formel II, in der R^1 dieselbe Bedeutung wie in Formel I hat, entweder

- a) nacheinander mit Natriumhydrid, Schwefelkohlenstoff und (Z)-1,4-Dichlor-but-2-en in einem geeigneten Lösungsmittel - vorzugsweise Dimethylsulfoxid bzw. Dimethylformamid - zur Reaktion gebracht werden oder
- b) unter Einwirkung von Natriumhydrid und Schwefelkohlenstoff in einem inerten Lösungsmittel - vorzugsweise Tetrahydrofuran - zu den Dinatriumsalzen III umgesetzt werden, die isoliert und mit (Z)-1,4-Dichlor-but-2-en alkyliert werden.

Hierzu 1 Seite Formeln.

Gleichung 1

