



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

215 311

Int.Cl.³

3(51)

C 07 D295/00

C 07 C153/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2507 670

(22) 10.05.83

(44) 07.11.84

(71) siehe (72)

(72) THIEL, WILFRIED, DR.RER.NAT.; MAYER, ROLAND, PROF. DR., DD

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TRITHIOOXALSÄUREAMIDVERBINDUNGEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Trithiooxalsäureamidverbindungen, die als Wirksubstanzen wie erste Testergebnisse zeigen, z. B. in der photochemischen Industrie, Bedeutung erlangen können. Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung bisher unbekannter Trithiooxalsäureamidverbindungen der Formel I zu entwickeln. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß Halogenthioacetamide mit elementarem Schwefel bzw. Polysulfiden in Gegenwart von Basen, vorteilhaft in einem Lösungsmittel und gegebenenfalls unter Zusatz eines Alkylierungsmittels umgesetzt werden. Formel I

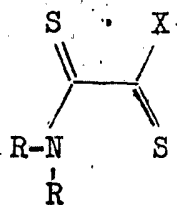
Verfahren zur Herstellung von Trithiooxalsäureamid- verbindungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trithiooxalsäureamidverbindungen, die als Komplexbildner und Wirksubstanzen, z.B. in der photochemischen Industrie, Bedeutung erlangen können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Trotz intensiver Bemühungen zur Darstellung von thioanalogen Oxalsäureestern und -amiden, sind Trithiooxalsäureamidverbindungen der Formel I wenig bekannt. Bisher gelang es nur 2 Vertreter der Formel I ($R=Me$, $X=SMe$, SEt) durch Schwefelung der entsprechenden 1,1-Dithiooxalsäureesteramide darzustellen (H. Günther, Universität Hamburg, Dissertation 1980).



(I)

Hierbei bedeuten $R=H$, aliphatischer oder aromatischer Rest und $X=SH, SR, S^-Y^+ (Y=NH_3, H_2NR, HNR_2, NR_3)$.

Versuche Verbindungen der Formel I ($R=H, X=S\text{-Alkyl}$) durch Oxidation von Chlorthioacetamid mit Elementarschwefel darzustellen, schlugen fehl.

(W.Thiel, TU Dresden, Dissertation 1978)

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren für die Herstellung bisher unbekannter Trithiooxalsäureamidverbindungen der Formel I zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, Trithiooxalsäureamidderivate der allgemeinen Formel I (R=aliphatischer oder aromatischer Rest) aus N,N-disubstituierten Halogenthioacetamiden zugänglich zu machen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß N,N-disubstituierte Halogenthioacetamide mit elementarem Schwefel bzw. Polysulfiden in Gegenwart von Basen, wie Alkali- und Erdalkalihydroxiden, Alkali- und Erdalkali-alkoholaten oder vorzugsweise Aminen in Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkoholen, Ethern, aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid bzw. deren Gemischen, gegebenenfalls unter Zusatz eines Alkylierungsmittels umgesetzt werden.

Da sich bei gleichartiger Umsetzung von unsubstituiertem Chlorthioacetamid keine Trithiooxalsäureamidverbindungen darstellen lassen, ist es außerordentlich überraschend, daß N,N-disubstituierte Chlorthioacetamide sehr glatt entsprechende Trithiooxalamide ergeben. Darüber hinaus ist es ungewöhnlich, daß auch bei Anwendung von sekundären und primären Aminen nicht die zu erwartenden

Dithiooxalsäurediamide, sondern Ammoniumsalze der Trithiooxalsäureamide entstehen.

Die letztgenannten Ammoniumsalze lassen sich mit Alkylierungsmitteln leicht in Trithiooxalsäureesteramide überführen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 .

Trithiooxalsäuremethylester-N-phenylanilid

Zu 0,8 g Schwefel, 3 g Triethylamin und 20 ml DMF werden bei Raumtemperatur 2,62 g N,N-Diphenyl-chlorthioacetamid(II) gegeben. Es wird weitere 3 h gerührt.

Dann wird mit 20 ml Ethanol verdünnt und überschüssiger Schwefel abgesaugt. Nach Kühlung auf etwa 15 °C werden zur klaren Lösung 1,42 g Methyljodid gegeben. Durch Zugabe von Wasser wird die Trithioverbindung ausgefällt. Der nach dem Absaugen erhaltene Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 1,6-2,2 g orangefarbene Kristalle, F. 97-99 °C.

Beispiel 2

Piperidinium-[N,N-diphenylthiocarbamoyldithiocarboxylat]

Zu 3,5 g Schwefel, 12,8 g Piperidin und 65 ml DMF werden bei Raumtemperatur 13,1 g N,N-Diphenyl-chlorthioacetamid gerührt. Nach 2 h wird langsam Methanol zugesetzt und die einsetzende Fällung durch Eiskühlung vervollständigt. Das Kristallisat wird abgesaugt und eventuell mit CS₂ digeriert. Man erhält 11,7 g orangefarbene Kristalle, F. 156-57 °C.

Beispiel 3

Pyrrolidinium-[N,N-diphenylthiocarbamoyldithiocarboxylat]

Analog Beispiel 2 werden mit 0,8 g Schwefel, 2,15 g Pyrrolidin, 20 ml DMF und 2,62 g II 2,5 g Pyrrolidiniumsalz, F. 141-142 °C, erhalten.

Beispiel 4

Morpholinium-[N,N-diphenylthiocarbamoylthiocarboxylat]

Analog Beispiel 2 werden aus 0,8 g Schwefel, 2,6 g Morpholin, 13 ml DMF und 2,62 g II 2,3 g Morpholiniumsalz, F. 141-45 °C, erhalten.

Beispiel 5

Cyclohexylammonium-[N,N-diphenylthiocarbamoyldithiocarboxylat]

Analog Beispiel 2 werden aus 0,8 g Schwefel, 3 g Cyclohexylamin, 13 ml DMF und 2,62 g II 3,3 g Cyclohexylammoniumsalz, F. 120-125 °C, erhalten.

Beispiel 6

Di-n-propylammonium-[N,N-diphenylthiocarbamoyldithiocarboxylat]

Analog Beispiel 2 werden aus 0,8 g Schwefel, 3 g Di-n-propylamin, 13 ml DMF und 2,62 g II 2,1 g Di-n-propylammoniumsalz, F. 145-47 °C, erhalten.

Beispiel 7

N,N-Diphenylthiocarbamoyldithiocarbonsäureethylester

0,93 g Piperidinium-[N,N-diphenylthiocarbamoyldithiocarboxylat] werden in 30 ml Ethanol erhitzt und mit einer Lösung von 0,5 g Ethyliodid in 10 ml Ethanol versetzt. Anschließend wird kurz aufgekocht. Der Kristallin anfallende Ester wird abgesaugt und gegebenenfalls aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 0,8 g orangefarbene Kristalle, F. 72-75 °C, erhalten.

Beispiel 8

N,N-Diphenylthiocarbamoyldithiocarbonsäurepropylester

Analog Beispiel 7 werden mit Propylbromid 0,7 g orangefarbene Kristalle, F. 100-101 °C, erhalten.

Beispiel 9

N,N-Diphenylthiocarbamoyldithiocarbonsäurephenacylester

Analog Beispiel 7 werden mit Phenacylbromid 1,4 g roter Ester, F. 147-49 °C, erhalten.

Beispiel 10

N,N-Diphenylthiocarbamoyldithiocarbonsäure-4-nitrophenacylester

Analog Beispiel 7 werden mit 4-Nitrophenacylbromid dunkelbraune Kristalle, F. 131-33 °C, erhalten.

Beispiel 11

N,N-Diphenylthiocarbamoyldithiocarbonsäure-4-phenylphenacylester

Dieser Ester wird analog Beispiel 7 mit 4-Phenylphenacylbromid in Form roter Kristalle, F. 166-68 °C, erhalten.

Beispiel 12

N,N-Diphenylthiocarbamoyldithiocarbonsäure-4-nitrobenzylester

Dieser Ester entsteht analog Beispiel 7 bei Anwendung von 4-Nitrobenzylbromid als Alkylierungsmittel in Form roter Kristalle, F. 118-120 °C.

Beispiel 13

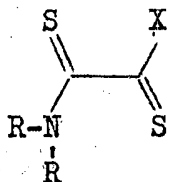
N,N-Diphenylthiocarbamoyldithiocarbonsäure-2,4-dinitrophenylester

Analog Beispiel 7 werden mit 2,4-Dinitrochlorbenzen 1,1 g braunes Pulver, F. 147-150 °C, erhalten.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Trithiooxalsäureamidverbindungen der Formel I, gekennzeichnet dadurch, daß N,N-disubstituierte Halogenthioacetamide mit elementarem Schwefel bzw. Polysulfiden in Gegenwart von Basen, vorteilhaft in einem Lösungsmittel und gegebenenfalls unter Zusatz eines Alkylierungsmittels umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsmittel Wasser, Alkohole, Ether, aromatische Kohlenwasserstoffe oder vorzugsweise polar aprotische, wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid u.a., bzw. deren Gemische verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Basen Alkali- oder Erdalkalialkoholate bzw. -hydroxide, Ammoniak, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine sowie Mischungen aus den genannten Substanzen Anwendung finden.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Alkylierungsmittel organische Halogenverbindungen, wie Alkyl- oder Aralkylhalogenide, die gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen enthalten können oder halogenfreie Alkylierungsmittel, z.B. Dialkylsulfate bzw. Sulfonsäureester, eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel I mit $X=SR$ (R =aliphatischer oder aromatischer Rest) durch Alkylierung des Reaktionsgemisches in einer Eintopfreaktion oder durch Alkylierung von reinisolierten Verbindungen der Formel I mit $X=S^-Y^+$ ($Y=NH_3$, H_2NR , HNR_2 , NR_3) dargestellt werden.

Formel I



Hierbei bedeuten R=aliphatischer oder aromatischer Rest und X=SH, SR, S⁻Y⁺ (Y=NH₃, H₂NR, HNR₂, NR₃).