



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 290 414 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 C 323/25

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 C / 335 783 I	(22)	18.12.89	(44)	29.05.91
(71)	Karl-Marx-Universität Leipzig, Karl-Marx-Platz, O - 7010 Leipzig, DE				
(72)	Hollmann, Kerstin, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Ecke, Martin, Dipl.-Chem.; Möder, Monika, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Mühlstädt, Manfred, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DE				
(73)	Karl-Marx-Universität Leipzig, O - 7010 Leipzig; VEB Chemieanlagenbau Leipzig - Grimma, O - 7010 Leipzig, DE				
(74)	Karl-Marx-Universität, BfS, Goethestraße 3-5, O - 7010 Leipzig, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Bis-arylamino-sulfanen				

(55) Bisarylamino-sulfane; ungesättigte Ausgangsstoffe; substituierte Benzenkerne; nicht substituierte Benzenkerne; N-Methallyl-N-tosyl-aniline; Schwefeldichlorid; Ringschlußprodukte

(57) Dem Verfahren zur Herstellung von Bis-arylamino-sulfanen liegt die Aufgabe zugrunde, in technisch einfacher Weise aus leicht zugänglichen und beständigen ungesättigten Ausgangsstoffen Bis-arylamino-sulfane herzustellen. Die Aufgabe wird gelöst durch Umsetzung von am Benzenkern substituierten oder nicht substituierten N-Methallyl-N-tosyl-anilinen mit Schwefeldichlorid in der Kälte und Abtrennung von Ringschlußprodukten.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Bis-arylamino-sulfanen, dadurch gekennzeichnet, daß ein am Benzenkern substituiertes oder nicht substituiertes N-Methallyl-N-tosyl-anilin in einem unpolaren organischen Lösungsmittel wie Methylenchlorid gelöst wird, in der Kälte unter Rühren mit SCl_2 gelöst im gleichen Lösungsmittel, durch langsames Zutropfen versetzt wird, nach einigem Rühren in der Kälte auf Raumtemperatur erwärmt, bei Raumtemperatur weitere Stunden gerührt, von sauren Anteilen abgetrennt, neutral gewaschen und getrocknet wird und nach Abziehen des Lösungsmittels und Abtrennen von Ringschlußprodukten durch Extraktion die Bis-arylamino-sulfane erhalten werden, die durch Umkristallisation aus Eisessig o. dgl. gereinigt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktanden im Molverhältnis 1:1 eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Temperatur von -40°C gearbeitet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung von sauren Anteilen durch Waschen mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung von Ringschlußprodukten durch Extraktion mit Diethylether erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bisarylamino-sulfanen, die Segmente von Azakronenethern bzw. Podanden darstellen. Aus diesen können in an sich bekannter Weise ungesättigte Podanden mit Vinylamino- bzw. Vinylthioetheranordnung hergestellt werden, die ihrerseits an den Doppelbindungen weiter abgewandelt werden können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist an sich bekannt, daß ungesättigte Verbindungen mit Schwefeldichlorid zu den regioisomeren 2:1-Addukten (Sulfanen) reagieren. Beispielsweise führt die Umsetzung von Allylchlorid mit SCl_2 zu einem Gemisch aus 2,3,2',3'-Tetrachlordipropylsulfid und 1,3,1',3'-Tetrachlordiisopropylsulfid (P. S. Makovetskij, E. L. Mushkalo, Nauk Pr., Ukr. Sil's'kogospd'. Akad. 1974, 84, 202; C.A. 1975, 83, 1470657).

Bis-aryloxy-sulfane erhält man durch Umsetzung von Allyl-phenylethern mit SCl_2 (M. Mühlstädt, N. Stransky, E. Kleinpeter, H. Meinhold, J. prakt. Chem. 1978, 320 [1], 107).

Im Falle der Reaktion der Methallyl-phenyl-ether mit SCl_2 wurden keine 2:1-Addukte (Bis-aryloxy-sulfane) isoliert. Die Reaktion verläuft ausschließlich unter Cyclisierung zu den 1,4-Benzoxathian-Derivaten (M. Mühlstädt, N. Stransky, A. Seifert, E. Kleinpeter, H. Meinhold, J. prakt. Chem. 1978, 320, 113).

Ziel der Erfindung

Die Erfindung verfolgt das Ziel, Verfahren zur Herstellung von Bis-arylamino-sulfanen anzugeben, die in kostengünstiger Weise aus leicht zugänglichen und gut handhabbaren ungesättigten Ausgangsstoffen die Herstellung der gewünschten Verbindungen ermöglicht.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, aus beständigen und industriell leicht zugänglichen Ausgangsstoffen die Bis-arylamino-sulfane herzustellen.

Es wurde überraschend gefunden, daß im Gegensatz zur Reaktion der Methallyl-phenyl-ether die N-analogen N-Methallyl-N-tosylaniline mit SCl_2 neben den 1,4-Benzothiazin-Derivaten auch die Bis-[2-chlor-2-methyl-3-(N-phenyl-N-tosyl)-amino-prop-1-yl]-sulfane ergeben.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein am Benzenkern substituiertes oder nicht substituiertes N-Methallyl-N-tosyl-anilin in einem unpolaren organischen Lösungsmittel, wie Methylenchlorid o. dgl. gelöst wird. Zu dieser Lösung wird in der Kälte, vorzugsweise bei einer Temperatur von -40°C unter Rühren Schwefeldichlorid im Molverhältnis 1:1 im gleichen Lösungsmittel zuge tropft. Nach einstündigem Rühren in der Kälte und mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung und Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Aus dem nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen Produktgemisch werden Ringschlußprodukte durch Extraktion mit Diethylether abgetrennt. Die in Ether schwer löslichen Bis-arylamino-sulfane werden durch Umkristallisation aus Eisessig gereinigt.

Ausführungsbeispiele

Allgemeine Vorschrift

Zu einer Lösung von 0,1 mol N-Methallyl-N-tosyl-anilin in 200 ml trockenem Methylenchlorid tropft man bei -40°C zu einer Lösung von 10,3 g (0,1 mol) SCl_2 in 40 ml Methylenchlorid unter Rühren langsam zu. Anschließend rührt man noch eine Stunde bei Kühlbadtemperatur und weitere 5 Stunden bei Raumtemperatur. Man wäscht mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und mit Wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Nach Entfernung des 1,4-Benzothiazins durch Extraktion mit Diethylether aus dem rohen Produktgemisch erhält man das Bisarylamino-sulfan, das durch Umkristallisation aus Eisessig gereinigt wird.

Beispiel 1

Bis-[2-chlor-3-(N-(3'-methoxyphenyl)-N-tosyl)amino-2-methyl-prop-1-yl]sulfan

Aus 33,1 g (0,1 mol) N-Methallyl-N-tosyl-m-anisidin und 10,3 g (0,1 mol) SCl_2 erhält man nach der allgemeinen Vorschrift 9,8 g (26% d. Th.) Rohprodukt. Umkristallisation aus Eisessig ergeben 4,2 g (11% d. Th.) weiße Nadeln.

F. $189-193,5^{\circ}\text{C}$

Isomerengemisch

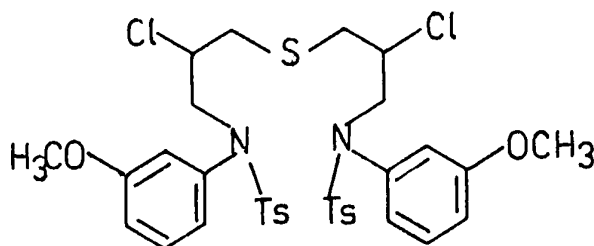
$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_3$ (765,84)

Ber. C 56,46 H 5,53 Cl 9,26 N 3,66 S 12,56

Gef. C 56,86 H 5,31 Cl 9,53 N 3,45 S 12,12

MS: $m/z = 365/367; 330; 290; 277; 210/212$

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ (ppm) = 7,40–6,75 m (aromat. CH); 3,99 d u. 3,76 d (NCH_2); 2,76 d u. 2,51 d (CH_2S); 2,34 s (CH_3/Ts); 1,56 s (CH_3); 3,65 s (OCH_3)



I

Beispiel 2

Bis-[2-chlor-2-methyl-3-(N-p-tolyl-N-tosyl)amino-prop-1-yl]-sulfan

Aus 31,5 g (0,1 mol) N-Methallyl-N-tosyl-p-toluidin und 10,3 g (0,1 mol) SCl_2 erhält man nach der allgemeinen Vorschrift 6,7 g (18% d. Th.) eines weißen Feststoffes. Nach Umkristallisation erhält man 3,7 g (10% d. Th.) weiße Nadeln.

F. $207-210^{\circ}\text{C}$ (Eisessig)

Isomerengemisch

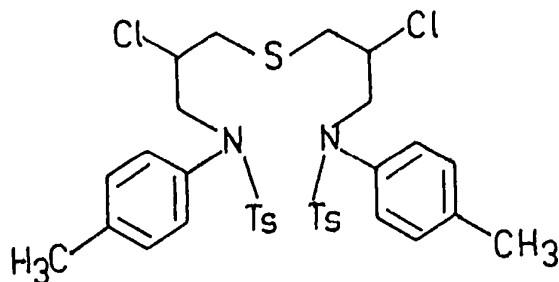
$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$ (733,84)

Ber. C 58,92 H 5,77 N 3,82 Cl 9,66 S 13,11

Gef. C 59,27 H 5,82 N 3,70 Cl 9,09 S 13,39

MS: $m/z = 349/351; 314; 274; 261; 194/196$

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ (ppm) = 7,40–6,75 m (aromat. CH); 3,98 d u. 3,75 d (N-CH_2); 2,74 d u. 2,48 d (CH_2S); 2,35 s (CH_3/Ts); 2,26 s (CH_3/Ph); 1,53 s (CH_3)



II

Beispiel 3

Bis-[3-(N-4'-bromphenyl)-N-tosyl)amino-2-chlor-2-methyl-prop-1-yl]-sulfan

Aus 38 g (0,1 mol) N-Methallyl-N-tosyl-p-bromanilin und 10,3 g (0,1 mol) SCl_2 erhält man nach der allgemeinen Vorschrift 7 g (16% d. Th.) eines weißen Feststoffes. Nach Umkristallisation aus Eisessig erhält man 4 g (9% d. Th.) weiße Kristalle.

F. $183-185,5^{\circ}\text{C}$ (Eisessig)

Isomerengemisch

$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$ (863,58)

Ber. C 47,29 H 4,20 Br 18,51 Cl 8,21 N 3,24 S 11,14

Gef. C 47,46 H 4,11 Br 18,64 Cl 8,35 N 3,29 S 11,09

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ (ppm) = 7,46–6,76 m (aromat. CH); 3,93 d u. 3,71 d (N-CH_2); 2,81 d u. 2,56 d (CH_2S); 2,35 s (CH_3/Ts); 1,56 s (CH_3)

