



(12) Wirtschaftspatent

Ertelt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 270 910 A1

4(51) C 07 D 285/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 305 808 3 (22) 07.08.87 (44) 16.08.89

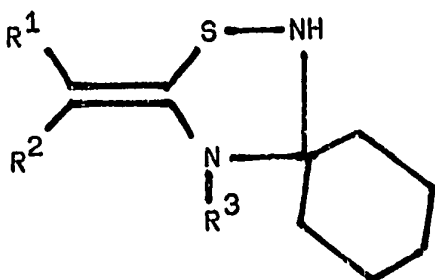
(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
(72) Andreae, Siegfried, Dr. rer. nat.; Schmitz, Ernst, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Fedgenhäuser, Gabriele; Moll, Rainer, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von neuartigen 3,3-Pentamethylen-1,2,4-thiadiazolidinen

(55) 3,3,-Pentamethylen-1,2,4-thiadiazolidin, Keten-S,N-acetal, 3,3-Pentamethylenoxaziridin, 4-substituiertes-5-Methylen-3,3-pentamethylen-1,2,4-thiadiazolidin, Fungizid, Vulkanisationsgeschwindigkeitsregler
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuartigen 4-substituierten 5-Methylen-3,3-pentamethylen-1,2,4-thiadiazolidinen durch Umsetzung von entsprechenden Keten-S,N-acetalen mit 3,3-Pentamethylenoxaziridin, das in mittleren bis guten Ausbeuten und mit den einfachsten technologischen Schritten (Reaktion bei Raumtemperatur, Isolierung der Produkte durch Kristallisation) realisierbar ist. Die Erfindung ist für die Herstellung von biologisch aktiven Mitteln und in der Gummi-Industrie einsetzbar.

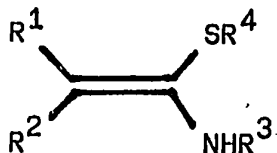
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von neuartigen 3,3-Pentamethylen-1,2,4-thiadiazolidinen der allgemeinen Formel I,



in der

R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, COOR (R = Alkyl oder Aryl), CN und Acyl bedeuten oder R^1 und R^2 gemeinsam einen Ring bilden und R^3 einen Aryl- oder Alkylrest, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, darstellt, gekennzeichnet dadurch, daß ein Keten-S,N-acetal oder dessen Salz der allgemeinen Formel II,



in der

R^1 , R^2 und R^3 die für die Formel I angegebene Bedeutung besitzen und R^4 Wasserstoff oder ein Metall ist,

in pulverisierter oder gelöster Form mit einer Lösung von 0,8 bis 3 mol 3,3-Pentamethylenoxaziridin bei Temperaturen von -70 bis $+110^\circ\text{C}$ umgesetzt und das Reaktionsprodukt I durch Kristallisation, gegebenenfalls nach Einengen der Reaktionslösung und Zusatz weiterer Lösungsmittel, isoliert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Keten-S,N-acetal II in Dimethylformamid oder in verdünnter Natronlauge beziehungsweise dessen Salz in Wasser gelöst wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß mit 1,0 bis 1,8 mol 3,3-Pentamethylenoxaziridin umgesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß das 3,3-Pentamethylenoxaziridin in toluenischer Lösung eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 0 und $+60^\circ\text{C}$ erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktion bei Raumtemperatur begonnen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung einer Lösung des Ketten-S,N-acetals II unter Kühlung mit der Oxaziridin-Lösung so erfolgt, daß die Temperatur von 40 bis 60°C nicht überschritten wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuartigen 4-substituierten 5-Methylen-3,3-pentamethylen-1,2,4-thiadiazolidinen, die als Zwischenprodukte für weitere Synthesen oder Bestandteile von biologisch aktiven Formulierungen aufgrund ihrer fungiziden Wirksamkeit oder Hilfsmittel für die Gummiindustrie, und zwar als Regler der Vulkanisationsgeschwindigkeit, eingesetzt werden.

Ausbeute: 3,6 bis 6,1 g (40 bis 57% d. Th.).
Nach Ansäuern der wässrigen Phase mit konz. HCl fallen 1,4 bis 1,7 g (23 bis 28% d. Th.) (Hydroxy)(phenylamino)-2-cyan-2-ethoxycarbonyl-ethylen aus, Fp. 133 bis 135°C (aus nPrOH).

Beispiel 3

5-(Dicyanomethyliden)-3,3-pentamethylen-4-phthalimidomethyl-1,2,4-thiadiazolidin (I: R¹, R² = CN, R³ = Phthalimidomethyl)
2,8 g (10 mmol) (Mercapto)(phthalimidomethyl)-2,2-dicyanethylen werden 3 Stunden in einer 15 mmol enthaltenden Lösung von 3,3-Pentamethylenoxaziridin in Toluol gerührt. Nach Stehen über Nacht wird von einer Trübung filtriert und unter vermindertem Druck auf etwa 1/4 des Volumens eingeeengt. Die nach Zusatz von Ether ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und mit Ether gewaschen.
Ausbeute: 2,83 g (75% d. Th.), hellgelbe Kristalle, Fp. 145 bis 147°C (aus Toluol).

Beispiel 4

5-(Dicyanomethyliden)-3,3-pentamethylen-4-phenyl-1,2,4-thiadiazolidin (I: R¹, R² = CN, R³ = Ph)
Analog Beispiel 3 ergeben 2,0 g (10 mmol) (Mercapto)(phenylamino)-2,2-dicyanethylen 1,55 g (52% d. Th.) der Titelverbindung als hellgelbe Kristalle, Fp. 136 bis 138°C (aus Benzol/Toluol).
Bei Einsatz des Natriumsalzes der Ausgangsverbindung erhält man nur minimale Mengen des Zielproduktes.

Beispiel 5

5-(Ethoxycarbonylmethyliden)-3,3-pentamethylen-4-phenyl-1,2,4-thiadiazolidin (I: R¹ = H, R² = EtOOC, R³ = Ph)
3,2 g (10 mmol) Natriumsalz des (Mercapto)(phenylamino)-2-ethoxycarbonyl-ethylens ergeben analog Beispiel 2 genau 1,1 g (35% d. Th.) der Titelverbindung, Fp. 168 bis 170°C (aus EtOH).

Beispiel 6

5-Di-(ethoxycarbonylmethyliden)-3,3-pentamethylen-4-phenyl-1,2,4-thiadiazolidin (I: R^{1, R²} = EtOOC, R³ = Ph)
6,8 g (23 mmol) (Mercapto)(phenylamino)-2,2-di-(ethoxycarbonyl)-ethylen ergeben analog Beispiel 1 genau 3,7 g (54% d. Th.) der Titelverbindung, Fp. 160°C (aus EtOH).
Ein nach der Reaktion vorhandener Niederschlag wird vor dem Einengen der Toluollösung abfiltriert. Er besteht aus dem Sulfenamid (EtOOC)₂C=C(NHPh)SNH₂, Ausbeute bis 10% d. Th., Fp. 189 bis 190°C.

Beispiel 7

5-(4,4-Dimethyl-2,6-dioxo-3,5-dioxacyclohexyliden)-3,3-pentamethylen-4-phenyl-1,2,4-thiadiazolidin (I: R¹, R² = -CO-O-CMe₂-O-CO-, R³ = Ph)
2,8 g (10 mmol) (4,4-Dimethyl-2,6-dioxo-3,5-dioxacyclohexyliden)(mercapto)-N-phenylaminomethan werden mit etwa 15 mmol 3,3-Pentamethylenoxaziridin in Toluol gerührt, bis dünnschichtchromatographisch praktisch kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist. Dazu sind 2 bis 4 Stunden bei Raumtemperatur erforderlich. 2,4 bis 2,7 g des Zielproduktes können abgesaugt werden, weitere 0,2 bis 0,5 g werden nach Einengen der Mutterlauge und Versetzen mit Ether erhalten.
Ausbeute: 2,6 bis 3,2 g (66 bis 82% d. Th.), Fp. 168°C (aus Dioxan).