



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **279 244 A1**

4(51) C 07 D 339/04

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 D / 324 816 0	(22)	04.01.89	(44)	30.05.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Universitätsplatz 1, Rostock, 2500, DD
(72)	Warmuth, Paul-Uwe, Dipl.-Chem.; Kibbel, Hans-Ulrich, Prof. Dr. rer. nat. habil., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von 5-Aminothiocarboxyl-3-arylamino-1,2-dithiolium-4-thiolaten
------	--

(55) 5-Aminothiocarboxyl-3-arylamino-1,2-dithiolium-4-thiolate;
 3-Arylimino-4-arylmecapto-5-cyano-3H-1,2-dithiole; 3-Arylimino-5-cyano-4-organothio-3H-1,2-dithiole;
 Schwefelwasserstoffaddition

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Aminothiocarboxyl-3-arylamino-1,2-dithiolium-4-thiolaten. Das Wesen der Erfindung besteht in der Umsetzung von 3-Arylimino-5-cyano-3H-1,2-dithiolen mit Schwefelwasserstoff bei Raumtemperatur in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln oder Pyridin. Ziel der Erfindung ist, ein einfaches Verfahren zur Herstellung der Titelverbindungen zu finden, die als reaktive Zwischenprodukte für die Herstellung kondensierter Heterocyclen, Koordinationsverbindungen mit Metallkationen und von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, sowie Pharmaka Bedeutung besitzen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 5-Aminothiocabonyl-3-arylamino-1,2-dithiolium-4-thiolaten der allgemeinen Formel 2, in der Aryl für einen Phenylrest, der auch einfach oder mehrfach in verschiedenen Positionen durch niedere Alkyl-, Alkoxy-, Nitro-, Dialkylaminogruppen oder Halogenatome substituiert sein kann, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Ausgangsverbindungen, 3-Aroylimino-5-cyano-4-organothio-1,2-dithiole der allgemeinen Formel 1 in der Aryl obige Bedeutung besitzt und R ein H-Atom oder eine Aroyl- oder Acylgruppe bedeutet, mit Schwefelwasserstoff bei Raumtemperatur in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln oder Pyridin umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid verwendet werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 5-Aminothiocabonyl-3-arylamino-1,2-dithiolium-4-thiolaten, die als multifunktionelle Zwischenprodukte für die Synthese einer Vielzahl organischer, insbesondere heterocyclischer Verbindungen, und Koordinationsverbindungen mit Metallionen und damit für die Herstellung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln und von Pharmaka Bedeutung besitzen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

5-Aminothiocabonyl-3-arylamino-1,2-dithiolium-4-thiolate sind bisher nicht beschrieben worden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung der Titelverbindungen zu finden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, 5-Aminothiocabonyl-3-arylamino-1,2-dithiolium-4-thiolate auf einfache Weise und aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen herzustellen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Dithiole der allgemeinen Formel 1, in der Aryl einen Phenylrest, der auch einfach oder mehrfach in verschiedenen Positionen durch niedere Alkyl-, Alkoxy-, Nitro-, Dialkylaminogruppen oder Halogenatome substituiert sein kann, und R ein Wasserstoffatom oder eine Acyl- oder Aroylgruppe bedeutet mit Schwefelwasserstoff in organischen Lösungsmitteln zu den Titelverbindungen der allgemeinen Formel 2 in der Aryl obige Bedeutung besitzt, umgesetzt werden. Als organische Lösungsmittel eignen sich dipolar-aprotische Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder Pyridin. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung der Suspension der Verbindungen der Formel 1 bei Raumtemperatur entsteht nach etwa 20–30 Minuten eine violette Lösung der 1,2-Dithiolium-4-thiolate der allgemeinen Formel 2. Durch Zugabe von Wasser oder C₁–C₃-Alkoholen oder Diethylether werden die Titelverbindungen mit Ausbeuten von 60–80% ausgefällt. Sie können durch Umkristallisieren oder Umfällen aus Chloroform oder Aceton bzw. den eingesetzten Lösungsmitteln gereinigt werden. Die Titelverbindungen stellen tiefviolette Verbindungen dar. Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die 5-Aminothiocabonyl-3-arylamino-1,2-dithiolium-4-thiolate der allgemeinen Formel 2 auf einfache Weise und in hohen Ausbeuten aus den leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen hergestellt werden können.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll an Hand nachfolgender Beispiele näher erläutert werden, ohne darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1: 5-Aminothiocabonyl-3-benzoylamino-1,2-dithiolium-4-thiolat
5mmol 3-Benzylamino-4-benzylmercapto-5-cyano-3H-1,2-dithiol werden in 150ml Dimethylformamid geöst, bei Raumtemperatur wird unter Rühren ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom etwa 20 Minuten eingeleitet bis sich eine violette Lösung gebildet hat. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gefällt, abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen durch Umkristallisieren aus Chloroform oder Aceton gereinigt.

Ausbeute: 80%

Fp.: 212–214°C (Z.)

¹H-NMR (DMSO-D₆, ppm): 12,25(C(S)NH₂, s, 1H); 11(C(S)NH₂, s, 1H); 8,25–7,65(C₆H₅, m, 5H)

IR(Nujol, cm⁻¹): 3280, 3090, 3075, 1675, 1605, 1585

MS(70eV): 312 (M⁺), 105 (100%)

Beispiel 2: 5-Aminothiocabonyl-3-(4-chlor-benzoylamino)-1,2-dithiolium-4-thiolat

5 mmol 3-(4-Chlor-benzoylimino)-4-(4-chlor-benzoylmercapto)-5-cyano-3H-1,2-dithiol werden in 150 ml Dimethylsulfoxyd gelöst und wie in Beispiel 1 umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 70%

Fp.: 225–230°C (Z.)

IR(KBr, cm^{-1}): 3425, 3255, 3190, 3050, 1665, 1600

Beispiel 3: 5-Aminothiocabonyl-3-(4-methyl-benzoylamino)-1,2-dithiolium-4-thiolat

5 mmol 3-(4-Methyl-benzoylimino)-4-(4-methyl-benzoylmercapto)-5-cyano-3H-1,2-dithiol werden in 150 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid gelöst und wie in Beispiel 1 umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 68%

Fp.: 214–216°C (Z.)

IR(KBr, cm^{-1}): 3460, 3245, 3180, 3040, 3015, 2925, 2865, 1670, 1615

Beispiel 4: 5-Aminothiocabonyl-3-benzoyl-1,2-dithiolium-4-thiolat

5 mmol 3-Benzoylimino-4-mercapto-5-cyano-3H-1,2-dithiol werden in 150 ml Dimethylformamid suspendiert und wie in Beispiel 1 umgesetzt und aufgearbeitet.

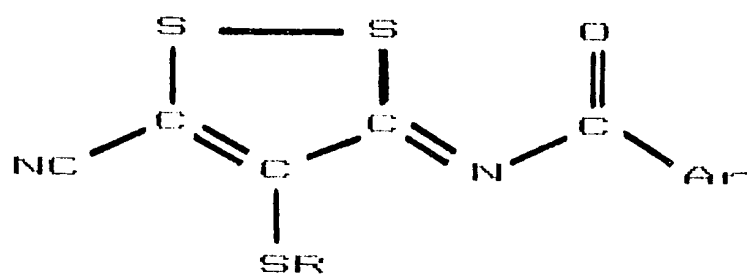
Ausbeute: 75%

Fp.: 212–214°C (Z.)

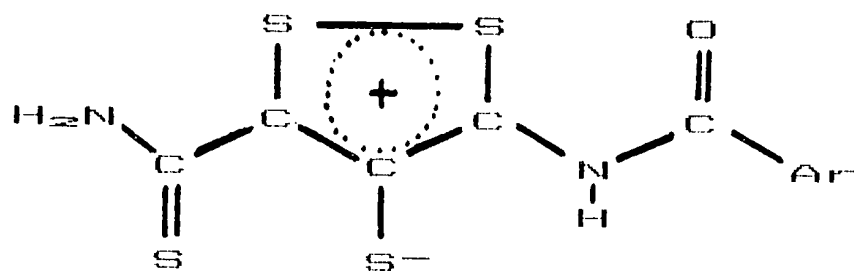
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- D_6 , ppm): 12,25(C(S)NH $_2$, s, 1H); 11(C(S)NH $_2$, s, 1H); 8,25–7,65(C $_6$ H $_5$, m, 5H)

IR(Nujol, cm^{-1}): 3280, 3090, 3075, 1675, 1605, 1585

MS(70 eV): 312 (M^+), 105 (100%)



Formel 1



Formel 2