

PATENT-SCHRIFT 140 885

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	140 885	(44)	02.04.80	Int. Cl. ³ 3(51) C 07 D 327/04
(21)	WP C 07 D / 209 871	(22)	18.12.78	

(71) siehe (72)

(72) Kibbel, Hans U., Dr.rer.nat.habil. Dipl.-Chem.; Teller, Joachim, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Direktorat für Forschung, Büro für Schutzrechte, 25 Rostock 1, Universitätsplatz 1

(54) Verfahren zur Herstellung von
N-substituierten 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolanen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-substituierten 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolanen der allgemeinen Formel durch Umsetzung von 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolanen, die am Stickstoffatom ein Wasserstoffatom tragen, oder deren Alkali- bzw. Alkylammoniumsalze mit Alkyl-, Aryl-, Phenacyl- oder Aroylhalogeniden. Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Syntheseverfahren für die Titelverbindungen zu finden, die als Zwischenprodukte für Folgesynthesen Bedeutung besitzen. - Formel -

209 871 -1-

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von N-substituierten 4-Imino-5-thio-oxo-1.3-oxathiolanen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-substituierten 4-Imino-5-thiooxo-1.3-oxathiolanen, die als Zwischenprodukte für organische Synthesen von Bedeutung sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

N-substituierte 4-Imino-5-thiooxo-1.3-oxathiolane sind bisher nicht bekannt geworden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von N-substituierten 4-Imino-5-thiooxo-1.3-oxathiolanen aus technisch leicht zugänglichen Grundstoffen zu finden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Bei den, nach dem den Gegenstand der Erfindung bildenden Verfahren, herstellbaren Verbindungen handelt es sich um bisher nicht bekannte N-substituierte 4-Imino-5-thiooxo-1.3-oxathiolane der allgemeinen Formel I, worin, wenn n gleich 0 ist, X und Y für je eine Methylengruppe, wenn n von 0 verschieden ist, X und Y für je eine Methylengruppe, die gegebenenfalls

auch substituiert sein kann durch eine Alkyl- oder Alkoxygruppe und R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder einen organischen Rest bedeuten, stehen und der Rest R^3 für eine Alkyl-, Aralkyl-, Phenacyl- oder Aroylgruppe, die gegebenenfalls jeweils substituiert sein kann, steht. Die erfindungsgemäßen N-substituierten 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolane werden durch Reaktion von 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolanen der allgemeinen Formel II, in der Z ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium oder eine Alkylammoniumgruppe bedeutet, X, Y, R^1 und R^2 sowie n obige Bedeutung besitzen, mit Alkylierungs- oder aromatischen Acylierungsmitteln bei Raumtemperatur dargestellt. Es hat sich als günstig erwiesen, die Umsetzung von Alkyl- oder Phenacylhalogeniden in alkoholischer oder acetonischer Lösung mit molaren Mengen eines 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolan der Formel II, in der Z ein Natriumatom oder eine Alkylammoniumgruppe bedeutet, vorzunehmen. Die Darstellung der N-aroylsubstituierten 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolane erfolgt am besten unter Einsatz von 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolanen der allgemeinen Formel II, in der Z ein Wasserstoffatom bedeutet, in Gegenwart eines tertiären Amins als Halogenwasserakzeptor und molaren Mengen der jeweiligen Carbonsäurehalogenide in wasserfreien organischen Lösungsmitteln, wie Diethylether oder Benzen. Man erhält die N-substituierten 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolane der allgemeinen Formel I als farblose bis blaßgelb oder rosa gefärbte Verbindungen in guten bis-sehr guten Ausbeuten. Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die N-substituierten 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolane durch Einsatz der leicht herstellbaren und reaktiven 1.3-Oxathiolane der allgemeinen Formel II in einfacher Weise zugänglich sind.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an Hand der nachfolgenden Beispiele und der Daten der Tabelle näher erläutert werden, ohne darauf beschränkt zu sein.

Methode 1

0,05 Mol der jeweiligen 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolanverbindung der allgemeinen Formel II, worin Z für ein Natriumatom oder eine Alkylammoniumgruppe steht, werden in 100 ml Methanol oder Aceton suspendiert und mit molaren Mengen eines Alkyl- bzw. Phenacylhalogenids versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2-3 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt, vom ausgeschiedenen Halogenid abgetrennt und eingeengt. Die auskristallisierenden Produkte werden durch Umkristallisieren aus Methanol/Wasser gereinigt.

Methode 2

0,01 Mol der jeweiligen 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolanverbindung der allgemeinen Formel II, worin Z für ein Wasserstoffatom steht, und 0,01 Mol eines aromatischen Carbonsäurehalogenids werden in 100 ml wasserfreiem Diethylether unter kräftigem Rühren mit 0,01 Mol Triethylamin, gelöst in 20 ml Diethylether, versetzt, ohne daß eine merkliche Erwärmung des Reaktionsgemisches auftritt. Anschließend wird noch 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und vom ausgeschiedenen Triethylammoniumhalogenid abfiltriert. Die Reaktionsprodukte fallen beim Einengen der Filtrate im Vakuum aus und werden aus Tetrachlorkohlenstoff/n-Hexan umkristallisiert.

Tabelle

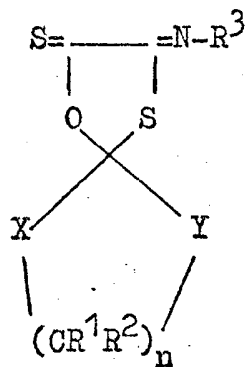
Methode	X	Y	n	R ³	Smp. (°C)	Ausbeute (%)
1	CH ₂	CH ₂	2	CH ₂ C ₆ H ₅	75	55
1	CH ₂	CH ₂	3	CH ₃	38	90
1	CH ₂	CH ₂	3	CH ₂ C ₆ H ₅	62	65
1	CH ₂	CH ₂	3	CH ₂ COC ₆ H ₅	84	60
2	CH ₂	CH ₂	3	4-Cl-C ₆ H ₄ CO	124-125	90
1	CH ₃	CH ₃	0	CH ₃	61-62	70
1	CH ₃	CH ₃	0	4-Br-C ₆ H ₄ COCH ₂	93	90
2	CH ₃	CH ₃	0	4-NO ₂ C ₆ H ₄ CO	93-97	90

Erfindungsanspruch

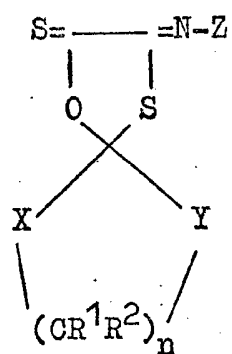
1. Verfahren zur Herstellung von N-substituierten 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolanen der allgemeinen Formel I, in der, wenn n gleich 0 ist, X und Y für je eine Methylgruppe, wenn n von 0 verschieden ist, X und Y für je eine Methylengruppe, s. S. 2 stehen, und der Rest R^3 für eine Alkyl-, Aralkyl-, Phenacyl- oder Aroylgruppe, die gegebenenfalls jeweils substituiert sein kann, steht, gekennzeichnet dadurch, daß eine 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolanverbindung der allgemeinen Formel II, worin X, Y, R^1 und R^2 sowie n obige Bedeutung besitzen und Z ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall oder eine Alkylammoniumgruppe bedeutet, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel R^3A , in der R^3 die obige Bedeutung besitzt und A ein Halogenatom darstellt, bei Raumtemperatur umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolanverbindungen der allgemeinen Formel II, in der Z ein Natriumatom bedeutet, mit Verbindungen der allgemeinen Formel R^3A , in der R^3 eine Alkyl-, Aralkyl- oder Phenacylgruppe, die gegebenenfalls jeweils substituiert sein kann und A ein Halogenatom bedeutet, in Lösungsmitteln, wie niederen Alkoholen oder Aceton, umgesetzt werden.

3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolanverbindungen der allgemeinen Formel II, in der Z ein Wasserstoffatom bedeutet, mit Verbindungen der allgemeinen Formel R^3A , in der R^3 eine substituierte Aroylgruppe und A ein Halogenatom bedeutet, in Gegenwart eines tertiären Amins in wasserfreien, aprotischen Lösungsmitteln umgesetzt werden.



Formel I



Formel II