



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 285 597 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 D 263/28
C 07 D 263/10

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 D / 333 689 2	(22)	18.10.89	(44)	19.12.90
(71)	Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Schwaansche Straße 2, Rostock, 2500, DD				
(72)	Evers, Rainer, Dr. sc. nat.; Faix, Gerda, DD				
(73)	Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Sektion Chemie, Buchbinderstraße 9, Rostock, 2500, DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von substituierten Carbamaten				

(55) 4(R,S)-[α (R,S)-Hydroxy-benzyl]-1,3-oxazolidin-2-yliden-cyanessigsäurederivate,
4(R,S)-[α (R,S)-Hydroxy-benzyl]-2-imido-1,3-oxazolidin; Isocyan säureester; Carbamate; Enantiomere
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Carbamaten. Ziel der Erfindung ist es, ein
Verfahren zur Herstellung optisch reiner substituierten Carbamate der Formel 3 mit gegebenem Substituentenmuster
zu entwickeln. Die substituierten Carbamate sind wertvolle Zwischenprodukte für die Darstellung von Pharmaka und
Agrochemikalien. Erfindungsgemäß werden die substituierten Carbamate durch Umsatz von substituierten
4(R,S)-[α (R,S)-Hydroxy-benzyl]-1,3-oxazolidin-2-yliden-cyanessigsäurederivaten bzw.
4(R,S)-[α (R,S)-Hydroxy-benzyl]-2-imido-1,3-oxazolidine mit Isocyan säureestern hergestellt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von substituierten Carbamaten der Formel 3, in der X und Z für substituierte oder unsubstituierte Arylgruppen stehen und Y den Gruppen $=N-CN$, $=N-COOR^1$, $=C(CN)_2$, $=C(CN)COOR^2$ bzw. $=C(COOR^3)COOR^4$ entspricht, in denen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 niedere Alkyl- oder Aralkylgruppen bedeuten, wobei R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können, **dadurch gekennzeichnet**, daß substituierte 1,3-Oxazolidine der Formel 1, in der X und Y obige Bedeutung haben, mit Isocyansäureestern der Formel 2, in der Z obige Bedeutung hat, umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzungen in wasserfreien aprotischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Chlor- oder Brombenzen, bei Temperaturen zwischen $30^\circ C$ und $150^\circ C$ durchgeführt werden.

Hierzu 1. Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Carbamaten.

Die erfindungsgemäßen substituierten Carbamate sind wertvolle Zwischenverbindungen für die Synthese von Pharmaka und Agrochemikalien.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Substanzklasse der substituierten Carbamate mit entsprechendem Substituentenmuster wurde bisher nicht in der Fach- und Patentliteratur beschrieben.

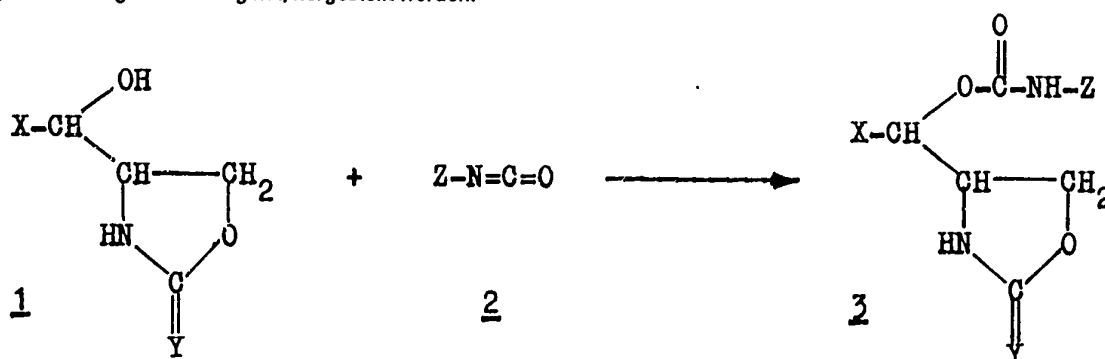
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Carbamaten zu entwickeln, die als Zwischenverbindungen für die Darstellung von interessanten Pharmaka und Agrochemikalien genutzt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, auf der Basis von optisch reinen substituierten 1,3-Oxazolidinen eine Synthese enantiomerenfreier substituierten Carbamate zu ermöglichen.

Erfindungsgemäß können die substituierten Carbamate der Formel 3, in der X und Z für substituierte oder unsubstituierte Arylgruppen stehen und Y den Gruppen $=N-CN$, $=N-COOR^1$, $=C(CN)_2$, $=C(CN)COOR^2$ bzw. $=C(COOR^3)COOR^4$ entspricht, in denen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 niedere Alkyl- oder Aralkylgruppen bedeuten, wobei R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können, durch Umsatz von substituierten 1,3-Oxazolidinen der Formel 1, in der X und Y obige Bedeutung haben, mit Isocyansäureestern der Formel 2, in der Z obige Bedeutung hat, hergestellt werden.



Die Umsetzungen werden in wasserfreien aprotischen Lösungsmitteln, bevorzugt Chlor- oder Brombenzen, bei Temperaturen zwischen $80^\circ C$ und $150^\circ C$ durchgeführt.

Die Finalprodukte kristallisieren nach dem Abkühlen, gegebenenfalls nach Einengen der Reaktionslösung, in hoher Reinheit aus der Mutterlauge aus. Eine weitere Reinigung der Produkte ist durch Umkristallisation aus n-Butanol oder DMF/Ethanol möglich. Die substituierten Carbamate sind optisch rein. Es handelt sich um wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Pharmaka und Agrochemikalien.

Ausführungsbeispiele

1. 4(S)-[α(S)-(Anilino-carbonyl-oxy)-p-nitrobenzyl]-1,3-oxazolidin-2-yliden-cyanessigsäureethylester

Eine Suspension von 0,01 mol 4(S)-[α(S)-Hydroxy-p-nitrobenzyl]-1,3-oxazolidin-2-yliden-cyanessigsäureethylester und 0,01 mol Phenylisocyanat in 30 ml Chlorbenzen wird drei Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß bei Siedetemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf etwa die Hälfte des Volumens im Vakuum eingeeengt. Die sich abscheidenden Kristalle werden abgesaugt und zur Reinigung aus n-Butanol umkristallisiert.

Fp.: 165–68°C (Z.) Ausbeute: 3,9 g (88,4% d. Th.)

2. 4(S)-[α(S)-(3,4-Dichloranilino-carbonyl-oxy)-p-nitrobenzyl]-1,3-oxazolidin-2-yliden-cyanessigsäureethylester

Analog Beispiel 1. aus 0,01 mol 4(S)-[α(S)-Hydroxy-p-nitrobenzyl]-1,3-oxazolidin-2-yliden-cyanessigsäureethylester und 0,01 mol 3,4-Dichlorphenylisocyanat.

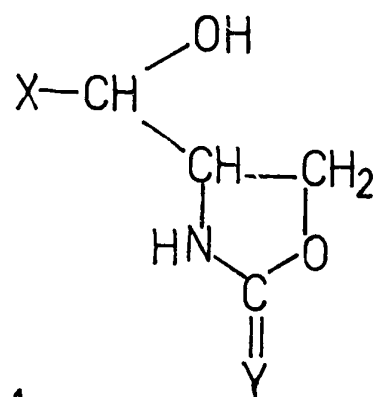
Fp.: 208–10°C (Z.) Ausbeute: 3,5 g (67,3% d. Th.)

3. 4(S)-[α(S)-(4-Chloranilino-carbonyl-oxy)-benzyl]-1,3-oxazolidin-2-yliden-malonsäuredinitril

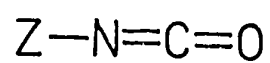
Analog Beispiel 1. aus 0,01 mol 4(S)-[α(S)-Hydroxy-benzyl]-1,3-oxazolidin-2-yliden-malonsäuredinitril und 0,01 mol 4-Chlorphenylisocyanat.

Fp.: 194–96°C (Z.) Ausbeute: 3,5 g (98,0% d. Th.)

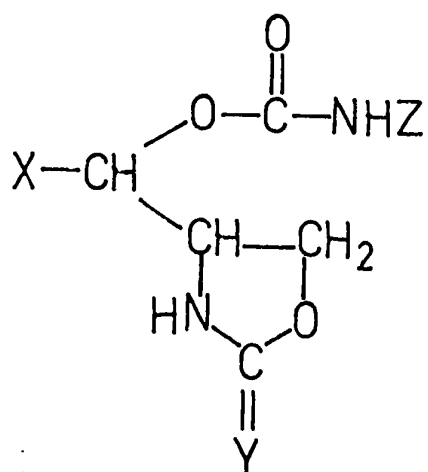
285897 3



1



2



3