



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 285 596 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

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 D / 333 687 6	(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) 2-Arylsulfonyl-imido-1,3-oxazolidine; Isocyansäureester; Carbamate;

2-Arylsulfonyl-imido-4(S,R)-[α(S,R)-hydroxy-benzyl]-1,3-oxazolidine;

4(S,R)-[α(S,R)-(Anilino-carbonyl-oxy)-benzyl]-2-arylsulfonyl-imido-1,3-oxazolidine; Enantiomere

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Carbamaten. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung optisch reiner substituierter Carbamate der Formel 3 mit gegebenem Substituentenmuster zu entwickeln. Die substituierten Carbamate besitzen Bedeutung als Zwischenprodukte für die Darstellung pharmazeutisch und landwirtschaftlich relevanter Produkte. Erfindungsgemäß werden die substituierten Carbamate durch Umsatz von 2-Arylsulfonyl-imido-4(S,R)-[α(S,R)-hydroxy-benzyl]-1,3-oxazolidinen mit Isocyansäureestern hergestellt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von substituierten Carbamaten der Formel 3, in der R^1 , R^2 und R^3 für substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppen stehen, die gleich oder unterschiedlich sein können, **dadurch gekennzeichnet**, daß substituierte 1,3-Oxazolidine der Formel 1, in der R^1 und R^2 obige Bedeutung haben, mit Isocyansäureestern der Formel 2, in der R^3 obige Bedeutung hat, umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzungen in wasserfreien aprotischen Lösungsmitteln, vorzugsweise in halogenierten Aromaten, bei Temperaturen zwischen 80°C und 150°C durchgeführt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Carbamaten.

Die Vertreter dieser Substanzklasse stellen wertvolle Zwischenprodukte für die Darstellung von Pharmaka und landwirtschaftlich relevanten Produkten dar.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Substanzklasse der erfindungsgemäß substituierten Carbamate wurde bisher nicht in der Fach- und Patentliteratur beschrieben.

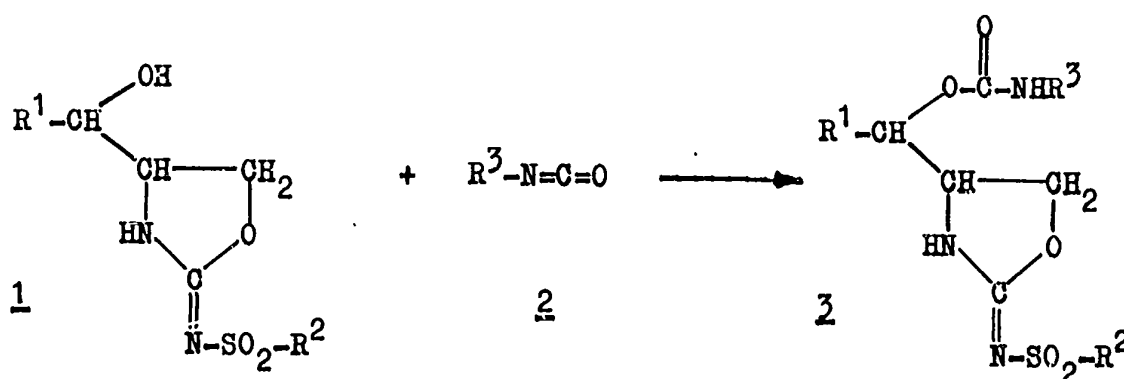
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von substituierten Carbamaten, die Zwischenprodukte für die Darstellung pharmazeutisch und landwirtschaftlich interessanter Produkte sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

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

Erfindungsgemäß können die substituierten Carbamate der Formel 3, in der R^1 , R^2 und R^3 für substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppen stehen, die gleich oder unterschiedlich sein können, durch Umsatz von substituierten 1,3-Oxazolidinen der Formel 1, in der R^1 und R^2 obige Bedeutung haben, mit Isocyansäureestern der Formel 2, in der R^3 obige Bedeutung hat, hergestellt werden.



Die Umsetzungen werden in wasserfreien aprotischen Lösungsmitteln, bevorzugt halogenierten Aromaten, bei Temperaturen zwischen 80°C und 150°C durchgeführt.

Die Finalprodukte kristallisieren direkt aus der Reaktionslösung, gegebenenfalls nach Einengen derselben, in hoher Reinheit aus. Eine weitere Reinigung ist durch Umkristallisation aus n-Butanol bzw. DMF/Ethanol möglich.

Die substituierten Carbamate sind optisch rein. Sie besitzen Bedeutung als Zwischenprodukte für die Darstellung pharmazeutisch und landwirtschaftlich interessanter Produkte.

Ausführungsbeispiele

1. 2-Benzensulfonyl-imido-4(S)-[α(S)-(4-chloranilino-carbonyloxy)-p-nitrobenzyl]-1,3-oxazolidin

Zu einer Suspension von 0,01 mol 2-Benzensulfonyl-imido-4(S)-[α(S)-hydroxy-p-nitrobenzyl]-1,3-oxazolidin in 30 ml Chlorbenzen fügt man 0,01 mol p-Chlorphenylisocyanat und kocht unter ständigem Rühren drei Stunden unter Rückfluß. Die Lösung wird anschließend im Vakuum auf etwa die Hälfte des Volumens eingeeengt. Das nach dem Abkühlen der Mutterlauge auskristallisierte Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus n-Butanol gereinigt.

Fp.: 224–27°C (Z.) Ausbeute: 2,6 g (49,0% d. Th.)

2. 2-Benzensulfonyl-imido-4(S)-[α(S)-3,4-dichloranilino-carbonyloxy)-p-nitrobenzyl]-1,3-oxazolidin

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

Fp.: 136–37°C (Z.) Ausbeute: 3,9 g (68,1% d. Th.)

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

Analog Beispiel 1. aus 0,01 mol 4(S)-[α(S)-hydroxy-p-nitrobenzyl]-2-p-tosyl-imido-1,3-oxazolidin und 0,01 mol Phenylisocyanat.

Fp.: 123–27°C (Z.) Ausbeute: 5,0 g (98,0% d. Th.)

4. 4(S)-[α(S)-(4-Chloranilino-carbonyl-oxy)-p-nitrobenzyl]-2-p-tosyl-imido-1,3-oxazolidin

Analog Beispiel 1. aus 0,01 mol 4(S)-[α(S)-hydroxy-p-nitrobenzyl]-2-p-tosyl-imido-1,3-oxazolidin und 0,01 mol 4-Chlorphenylisocyanat.

Fp.: 118–20°C (Z.) Ausbeute: 4,7 g (86,3% d. Th.)

5. 4(S)-[α(S)-(4-Chloranilino-carbonyl-oxy)-p-nitrobenzyl]-2-p-chlorbenzensulfonyl-imido-1,3-oxazolidin

Analog Beispiel 1. aus 0,01 mol 2-p-Chlorphenylsulfonyl-imido-4(S)-[α(S)-hydroxy-p-nitrobenzyl]-1,3-oxazolidin und 0,01 mol 4-Chlorphenylisocyanat.

Fp.: 170–71°C Ausbeute: 5,3 g (93,8% d. Th.)

