

PATENTSCHRIFT 140 884

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 140 884 (44) 02.04.80 3(51) C 07 D 327/04
(21) WP C 07 D / 209 870 (22) 18.12.78

(71) siehe (72)

(72) Kibbel, Hans Ulrich, 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 Natriumsalzen der
4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolane

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Natriumsalzen der 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolane der allgemeinen Formel durch Umsetzung des als Solvat mit 3 Molekülen Dimethylformamid kristallisierenden Natriumcyanodithioformiats mit Carbonylverbindungen in Gegenwart von sekundären Aminen in organischen Lösungsmitteln, wie Halogenkohlenwasserstoffen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen. Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Syntheseverfahren für die Titelverbindungen zu finden und zugleich reaktive Zwischenprodukte für Folgesynthesen bereitzustellen.
- Formel -



209 870 -1-

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Natriumsalzen der 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolane

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolanverbindungen, die als Zwischenprodukte für organische Synthesen von Bedeutung sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolanverbindungen sind bisher nicht bekannt geworden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolanen in Form ihrer Natriumsalze aus technisch leicht zugänglichen und billigen Rohstoffen 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 Natriumsalze der 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolane der allgemeinen Formel I, worin, wenn n gleich 0 ist, X

und Y für gleiche oder verschiedene, gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, oder für Arylgruppen, oder X für ein Wasserstoffatom und Y für eine Arylgruppe, oder, wenn n von 0 verschieden ist, X und Y für je eine Methylengruppe, die gegebenenfalls auch substituiert sein kann durch beispielsweise Alkyl- oder Alkoxygruppen und R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder einen organischen Rest bedeuten, stehen. Die erfindungsgemäßen 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolanverbindungen werden durch Umsetzung des als Solvat mit 3 Molekülen Dimethylformamid kristallisierenden Natriumcyanodithioformiats mit molaren bis gering überschüssigen Mengen einer Carbonylverbindung der allgemeinen Formel II, worin X, Y, R^1 und R^2 , sowie n die obige Bedeutung besitzen, in Gegenwart von molaren Mengen eines sekundären Amins, vorzugsweise eines cyclischen sekundären Amins, wie zum Beispiel Piperidin oder Morpholin, in organischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Halogenkohlenwasserstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise in gereinigtem Chloroform bei Raumtemperatur nach Reaktionszeiten von 2 bis 3 Stunden als gelblich gefärbte, feinkristalline Produkte erhalten. Die Natriumsalze der 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolane sind hochreaktive, leicht zersetzliche Stoffe, die nur zum Teil durch Umkristallisieren gereinigt werden können. Sie fallen aber in genügender Reinheit an, um für nachfolgende Synthesen eingesetzt werden zu können. Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die Natriumsalze der 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolane durch Einsatz des aus Schwefelkohlenstoff und Natriumcyanid leicht herstellbaren Natriumcyanodithioformiats in einfacher Weise in guten bis sehr guten Ausbeuten zugänglich sind.

Ausführungsbeispiel

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

0,1 Mol Natriumcyanodithioformiat • 3 Dimethylformamid werden in 100 ml gereinigtem Chloroform suspendiert und nacheinander mit 0,1 Mol Piperidin und 0,1-0,11 Mol der jeweiligen Carbonylverbindung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2-3 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Die ausgeschiedenen Produkte werden abfiltriert und mit Diethylether oder n-Hexan gewaschen. Mit wenigen Ausnahmen schmelzen die Natriumsalze der 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolane unter Zersetzung.

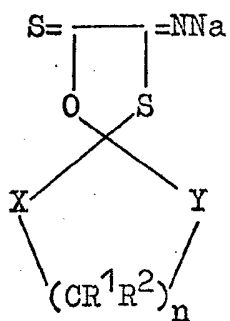
Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Natriumsalzen der 4-Imino-5-thioxo-1.3-oxathiolane der allgemeinen Formel I, worin, wenn n gleich 0 ist, X und Y für gleiche oder verschiedene, gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, oder für Arylgruppen, oder X für ein Wasserstoffatom und Y für eine Arylgruppe, oder, wenn n ungleich 0 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, gekennzeichnet dadurch, daß das als Solvat mit 3 Molekülen Dimethylformamid kristallisierende Natriumcyanodithioformiat mit Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel II, worin X, Y, R^1 und R^2 , sowie n die obige Bedeutung besitzen, in Gegenwart eines sekundären Amins in organischen Lösungsmitteln, wie Halogenkohlenwasserstoffen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, bei Raumtemperatur umgesetzt werden.

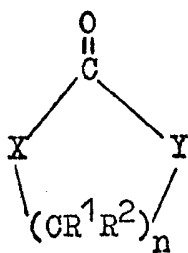
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsmittel gereinigtes Chloroform und als sekundäres Amin Piperidin eingesetzt wird.

Tabelle

I	X	Y	n	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)
1	H	4-Cl-C ₆ H ₄	0	Z.	30
2	CH ₂	CH ₂	2	Z.	50
3	CH ₂	CH ₂	3	296-300	95
4	CH ₂	CH ₂	4	Z.	30
5	CH ₃	CH ₃	0	268-272	55
6	CH ₃	C ₂ H ₅	0	Z.	35
7	CH ₃	n-C ₄ H ₉	0	Z.	30
8	CH ₃	t-C ₄ H ₉	0	Z.	30
9	CH ₃	C ₆ H ₅	0	Z.	30
10	CH ₃	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	0	Z.	60
11	CH ₃	CH=CH ₂	0	Z.	50
12	CH ₃	CH=C(CH ₃) ₂	0	Z.	45
13	CH ₃	CH=CH-C ₆ H ₅	0	Z.	20
14	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0	Z.	45
15	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0	Z.	40



I



II