

und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 13. Mitteilung: *H. Brunner u. W. A. Herrmann*, Chem. Ber., im Druck.

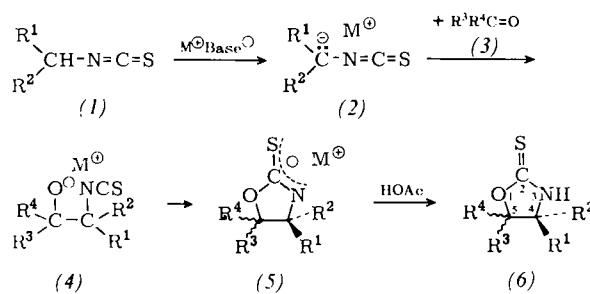
[2] *H. Brunner u. M. Vogel*, J. Organometal. Chem. 35, 169 (1972).

[3] *H. Brunner, H.-D. Schindler, E. Schmidt u. M. Vogel*, J. Organometal. Chem. 24, 515 (1970).

## 1,3-Oxazolidin-2-thione aus Alkylisothiocyanaten und Carbonylverbindungen

Von Dieter Hoppe<sup>[1]</sup>

1,3-Oxazolidin-2-thione (6) sind von Interesse, da einige natürlich vorkommende Derivate<sup>[1]</sup> antithyroide Wirkung zeigen. Man erhält sie mit guten Ausbeuten – unter Verknüpfung zwischen C-4 und C-5<sup>[2]</sup> – durch Umsetzung der Alkylisothiocyanate (Sensöle) (1) mit Basen (Kalium-tert.-butanolat oder Natriumhydrid in Tetrahydrofuran) und Carbonylverbindungen (3). Entscheidende Zwischenstufe dürfte das  $\alpha$ -metallierte Alkylisothiocyanat (2) sein, das sich an die Carbonylverbindung zum Anion des  $\beta$ -Hydroxyalkyl-isothiocyanates (4) addiert. Cyclisierung zum Anion (5) und Protonierung mit Eisessig ergibt das Oxazolidin-2-thion (6) [Tabelle 1].



Trägt das Isothiocyanat (1) keine weiteren Gruppen, die das Anion (2) stabilisieren und verwendet man stärker nucleophile Basen wie Butyllithium oder Grignardverbindungen, so dominiert deren Angriff an der Isothiocyanogruppe unter Bildung von Thioamiden<sup>[3]</sup>. Diastereomere Oxazolidin-2-thione (6),  $R^1 \neq R^2$  und  $R^3 \neq R^4$ , sind leicht durch Chromatographie über Kieselgel oder wie (6f) und (6h) bereits durch Kristallisation trennbar. So gewinnt man 68% cis-(6f) vom  $F_p = 104^{\circ}\text{C}$  durch Umkristallisieren des

Rohprodukts aus Tetrachlorkohlenstoff. Einengen der Mutterlauge und Kristallisation mit Äther/Petroläther ergibt 22% trans-(6f) vom  $F_p = 112^{\circ}\text{C}$ . Die Verbindungen (6) wurden durch IR-, NMR- und Massenspektren identifiziert und gaben befriedigende CH-Analysen. Charakteristische IR-Absorptionen liegen zwischen 3100 und 3200  $\text{cm}^{-1}$  (NH-Proton) sowie um 1500  $\text{cm}^{-1}$  (Dithiocarbamat).

### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

a) Mit Kalium-tert.-butanolat: Zu 0.042 mol Kalium-tert.-butanolat in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Stickstoff tropft man bei  $-60$  bis  $-50^{\circ}\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 0.040 mol Alkylisothiocyanat (1) und 0.040 mol Carbonylverbindung (3) in 10 ml THF. Man röhrt noch 15 min bei dieser Temperatur, läßt das Gemisch auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmen, gießt es in 3.0 g Eisessig in 10 ml Tetrahydrofuran und destilliert das Solvens im Vakuum ab (Badtemperatur max.  $40^{\circ}\text{C}$ ). Den Rückstand nimmt man in 100 ml Dichlormethan auf, versetzt mit 30 ml Wasser und trennt die organische Phase ab. Nach dem Ausschütteln mit 30 ml Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels verbleibt das Oxazolidinthion (6) als gelbes bis braunes zähes Öl. Zur Reinigung kristallisiert man aus Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform um oder chromatographiert an Kieselgel mit Chloroform/Essigsäureäthylester.

b) Mit Natriumhydrid: Man verfährt wie unter a) beschrieben, verwendet jedoch 0.044 mol Natriumhydrid und tropft bei  $10^{\circ}\text{C}$  zunächst ein Zehntel der Lösung von (1) und (3) ein. Sofern keine Wasserstoffentwicklung einsetzt, steigert man die Temperatur langsam auf max.  $35^{\circ}\text{C}$ . Sobald die Reaktion beginnt, tropft man den Rest der Lösung ein, röhrt 15 min, kühlst das Reaktionsgemisch auf  $10^{\circ}\text{C}$  und arbeitet wie beschrieben auf.

Eingegangen am 28. Juli 1972 [Z 697]

[1] *A. Kjaer* in *N. Kharash*: Organic Sulfur Compounds. Pergamon Press, Oxford 1961, Bd. 1, S. 418.

[2] Die bekannten Darstellungsmethoden gehen von den der Stufe (4) entsprechenden  $\beta$ -Hydroxyaminen oder  $\beta$ -Hydroxyalkyl-isothiocyanaten aus.

[3] *F. Sachs u. H. Loevy*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 874 (1904); *D. E. Worrall*, J. Amer. Chem. Soc. 50, 1456 (1928).

Tabelle 1. Synthetisierte 1,3-Oxazolidin-2-thione (6).

(6)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Base [a]	trans/cis	Ausb. [%]
(a)	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	KOtBu NaH	4.5:1 2:1	68 [b] 78 [b]
(b)	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	KOtBu NaH	1:1 1.5:1	100 [c] 90 [c]
(c)	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	KOtBu	—	67 [d]
(d)	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —		KOtBu	—	80 [b]
(e)	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	KOtBu NaH	— —	40 [d] 63 [d]
(f)	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	KOtBu	1:2	90 [b]
(g)	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH	NaH	1:1	95 [c]
(h)	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	KOtBu	2:1	75 [b, d]
(i)	H	CH=CH <sub>2</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	KOtBu	1:1	15 [b]

[a] In Tetrahydrofuran. KOtBu = Kalium-tert.-butanolat.

[b] Nach chromatographischer Reinigung oder Isomerentrennung.

[c] Rohprodukt (NMR-spektroskopisch ermittelter Gehalt an (6) über 95%).

[d] Nach Reinigung durch Umkristallisation.

[\*] Dr. D. Hoppe  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2