

ROLAND FEINAUER, MANFRED JACOBI und KARL HAMANN

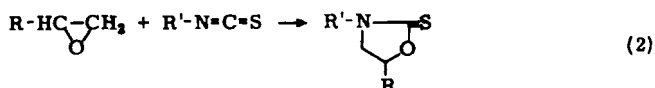
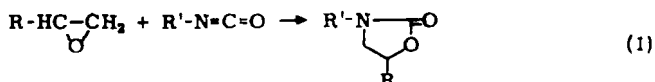
Über die Anlagerung von Epoxyden an Senföle

Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

(Eingegangen am 9. Dezember 1964)

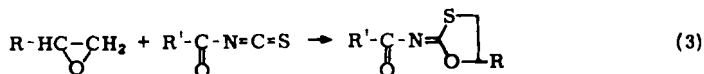
Epoxyde lassen sich an Acylsenföle unter Bildung von 2-Acylimino-1.3-oxathiolanen anlagern. Diese lassen sich zu 1.3-Oxathiolanonenen-(2) verseifen.

Isocyanate lagern Epoxyde nach Gl. (1) zu *N*-substituierten Oxazolidonen-(2) an¹⁻⁷⁾.



Ersetzt man die Isocyanate durch die strukturell ähnlichen Senföle, so sollte man gemäß (2) substituierte Oxazolidinthione-(2) erwarten. Die Reaktion verläuft aber nicht eindeutig. Setzt man Epoxyde mit Phenylsenfölen⁸⁾ und LiCl als Katalysator um, so erhält man Produkte, in denen ein Teil des Schwefels durch Sauerstoff ersetzt ist und aus denen durch Aufarbeitung substituierte Oxazolidone-(2) in reiner Form erhalten werden. Tab. 1 gibt eine Übersicht über die aus Phenylsenfölen und Epoxyden erhaltenen Oxazolidone-(2).

Setzt man die reaktionsfähigeren Acylsenföle mit Epoxyden um, so erhält man unter Anlagerung des Epoxyds an die C=S-Doppelbindung substituierte 2-Acylimino-1.3-oxathiolane entsprechend der Reaktion (3).



Tab. 2 zeigt die durchgeführten Umsetzungen und die erhaltenen Produkte.

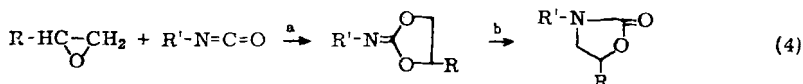
- ¹⁾ K. GULBINS und K. HAMANN, Dtsch. Bundes-Pat. 1068 715 [1957], C. A. **55**, 12424 [1961]; K. GULBINS und K. HAMANN, Angew. Chem. **70**, 705 [1958]; K. GULBINS, G. BENZING, R. MAYSENHÖLDER und K. HAMANN, Chem. Ber. **93**, 1975 [1960].
- ²⁾ G. P. SPERANZA und W. J. PEPPEL, J. org. Chemistry **23**, 1922 [1958]; D. A. S. 1133 378 [1958], C. A. **58**, 2454 [1963]; Franz. Pat. 1 217 930 [1960], C. **1962**, 15409; Engl. Pat. 883 994 [1961], C. A. **58**, 2454 [1963].
- ³⁾ Eastman Kodak, Amer. Pat. 2 865 926 [1958], C. A. **53**, 8164 [1959].
- ⁴⁾ S. DIXON und J. J. VERBANC, Amer. Pat. 2 977 369 [1961], C. A. **55**, 17652 [1961]; A. OKEN, Amer. Pat. 2 977 370 [1961], C. A. **55**, 17652 [1961]; S. DIXON, Amer. Pat. 2 977 371 [1961], C. A. **55**, 17652 [1961].
- ⁵⁾ R. TSUZUKI, K. ICHIKAWA und M. KASE, J. org. Chemistry **25**, 1009 [1960].
- ⁶⁾ M. L. WEINER, J. org. Chemistry **26**, 951 [1961].
- ⁷⁾ D. A. SMITH, Nature [London] **197**, 285 [1963].
- ⁸⁾ M. JACOBI, Diplomarb. Techn. Hochschule Stuttgart 1961.

Tab. 1. Umsetzung von Epoxyden mit Phenylsenföl (Katalysator LiCl)

Epoxyd	Epoxyd: Senföl (Mol)	Reakt.- Temp.	Reakt.- Dauer (Stdn.)	% Ausb. (bez. auf Senföl)	Produkt	Schmp.
1-Phenoxy- 2,3-epoxy-propan	1 : 1	170°	7	24.4	5-Phenoxymethyl- 3-phenyl-oxazolidon-(2)	137—138°
1-Phenoxy- 2,3-epoxy-propan	1 : 1	75°	6	—	—	—
1-Phenoxy- 2,3-epoxy-propan	2 : 1	180°	8	78.5	5-Phenoxymethyl- 3-phenyl-oxazolidon-(2)	137—138°
Glykolcarbonat	1 : 1	170°	2	14.5	3-Phenyl-oxazolidon-(2)	119—121°

Die Anlagerung der Epoxyde an die C=S-Doppelbindung der Senföle fügt sich in das von K. GULBINS und K. HAMANN⁹⁾ angedeutete allgemeine Reaktionsschema der Anlagerungsreaktionen von Epoxyden ein.

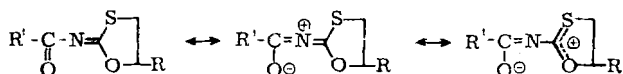
Während die primären Anlagerungsprodukte der Epoxyde an Isocyanate unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil sind und sich zu Oxazolidonen-(2) umlagern⁹⁾ (4),



sind die primären Anlagerungsprodukte der Epoxyde an die C=S-Doppelbindungen der Acylsenföle stabil und lassen sich auch durch mehrstündiges Erhitzen mit LiCl auf 200° nicht in die entsprechenden Oxazolidinthione-(2) umlagern (entsprechend 4 b).

Die Acyliminooxathiolane sind schwerlöslich in Äther, lassen sich aus Methylenchlorid/Petroläther umfällen und aus Äthanol umkristallisieren. Sie sind gegen KMnO₄ in Aceton unempfindlich und werden mit KOH/Methanol oder HCl/Wasser/Dioxan unter Abspaltung von Säureamid verseift.

Diese Eigenschaften der Acyliminooxathiolane lassen sich befriedigend durch folgende Mesomeriemöglichkeiten deuten:



Der Carbonium-Charakter begünstigt den Eintritt des nucleophilen HO[⊖] als ersten Schritt der alkalischen Verseifungsreaktion, während der Sulfoniumcharakter die Stabilität gegen KMnO₄ erklärt.

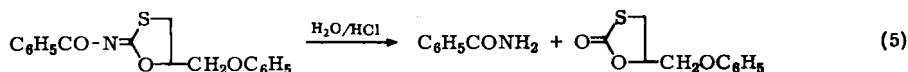
KONSTITUTIONSBEWIS

Der Konstitutionsbeweis wurde für das aus 1-Phenoxy-2,3-epoxy-propan und Benzoylsenföl erhaltene Produkt geführt, das bei der Verseifung Benzamid und 5-Phenoxymethyl-1,3-oxathiolanon-(2) lieferte (5).

⁹⁾ Chem. Ber. **94**, 3287 [1961].

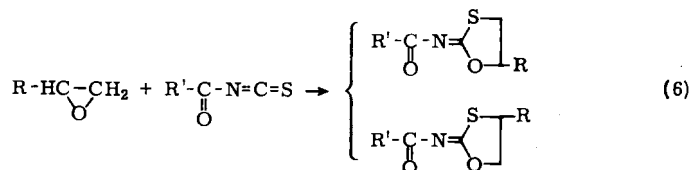
Tab. 2. Umsetzung von Epoxyden mit Acylenfölen (Katalysator LiCl)

Epoxyd	-senföle	Reakt.- Temp.	Reakt.- Zeit (Std.)	% Ausb.	-1.3-oxathiolan	Schmp.
1-Phenoxy-2.3-epoxy-propan	Benzoyl-	90°	5	19.3	2-Benzoylimino- 5-phenoxyethyl-	118—119°
1-Phenoxy-2.3-epoxy-propan	Benzoyl-	120°	5	41.7	2-Benzoylimino- 5-phenoxyethyl-	118—119°
1-Phenoxy-2.3-epoxy-propan	Benzoyl-	160°	3	51.1	2-Benzoylimino- 5-phenoxyethyl-	118—119°
1-Phenoxy-2.3-epoxy-propan	Benzoyl-	180°	5	66.5	2-Benzoylimino- 5-phenoxyethyl-	118—119°
1-Phenoxy-2.3-epoxy-propan	<i>p</i> -Nitro-benzoyl-	120°	5	27.9	2-[<i>p</i> -Nitro-benzoylimino]- 5-phenoxyethyl-	131°
1-Phenoxy-2.3-epoxy-propan	Acetyl-	120°	5	44.4	2-Acetimino- 5-phenoxyethyl-	89—90°
1-Phenoxy-2.3-epoxy-propan	Äthoxycarbonyl-	120°	5	47.0	2-Äthoxycarbonylimino- 5-phenoxyethyl-	84—85°
1-Allyloxy-2.3-epoxy-propan	Benzoyl-	120°	5	62.0	2-Benzoylimino- 5-allyloxyethyl-	Sdp _{-0.05} 180—185°
1-Allyloxy-2.3-epoxy-propan	Acetyl-	120°	5	38.3	2-Acetimino- 5-allyloxyethyl-	Sdp _{-0.01} 97—100°
1-Allyloxy-2.3-epoxy-propan	Äthoxycarbonyl-	120°	5	40.2	2-Äthoxycarbonylimino- 5-allyloxyethyl-	Sdp _{-0.05} 163—165°
Propylenoxyd	Benzoyl-	120°	6	42.5	2-Benzoylimino-5-methyl-	88—89°
Styrolxyd	Benzoyl-	120°	5	—	—	—
Laurylglycidäther (1-Lauryloxy- 2.3-epoxy-propan)	Äthoxycarbonyl-	120°	8	47.5	2-Äthoxycarbonylimino- 5-lauryloxyethyl-	42—44°



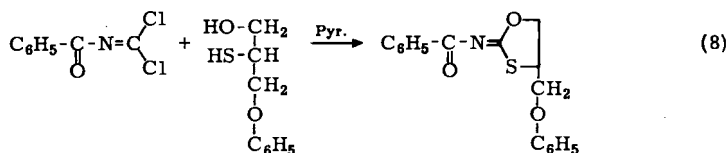
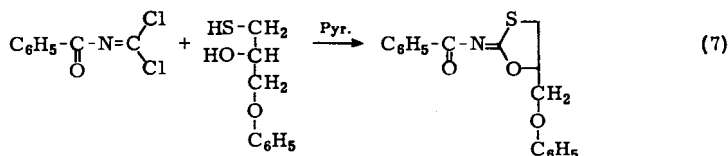
Das aus 2-Hydroxy-1-phenoxy-3-mercapto-propan und Phosgen hergestellte 5-Phenoxymethyl-1.3-oxathiolanon-(2) war mit dem Verseifungsprodukt nach Schmelzpunkt und IR-Spektrum identisch.

Wie aus Gleichung (6) hervorgeht, sind je nach der Richtung, in der der Epoxydring aufspaltet, verschiedene Verbindungen zu erwarten. Am Beispiel des Umsetzungs-



produkts aus 1-Phenoxy-2.3-epoxy-propan und Benzoylsenföf wird gezeigt, daß die Spaltung des Epoxydrings am unsubstituierten Kohlenstoffatom erfolgt, wobei das 5-substituierte Oxathiolan entsteht.

Das IR-Spektrum des nach Gleichung (7) aus Phosgenbenzoylimid und 2-Hydroxy-1-phenoxy-3-mercapto-propan hergestellten 2-Benzoylimino-5-phenoxy-methyl-1.3-oxathiolans ist verschieden von dem des nach Gleichung (8) hergestellten 2-Benzoylimino-4-phenoxy-methyl-1.3-oxathiolans.



Das IR-Spektrum des Umsetzungsprodukts aus 1-Phenoxy-2.3-epoxy-propan und Benzoylsenföf stimmt überein mit dem von 2-Benzoylimino-5-phenoxy-methyl-1.3-oxathiolan. Der Misch-Schmelzpunkt bestätigte diesen Befund.

Unserer Mitarbeiterin Fräulein B. EHRMANN sei auch an dieser Stelle für ihre Mithilfe gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von Epoxyden mit Phenylsenföl

5-Phenoxymethyl-3-phenyl-oxazolidon-(2): 13.5 g *Phenylsenföl* (100 mMol), 15.0 g *l-Phenoxo-2.3-epoxy-propan* (100 mMol) und 42 mg LiCl (1.0 mMol) wurden 7 Stdn. auf 170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in wenig Methylenchlorid gelöst. Mit Petroläther wurden 6.9 g (24.4%) Kristalle vom Schmp. 137–138° (aus Methylenchlorid/Petroläther) (Lit.¹⁰): 137–138° erhalten.

$C_{16}H_{15}NO_3$ (269.3) Ber. C 71.4 H 5.6 N 5.2 O 17.8

Gef. C 71.3 H 5.6 N 5.2 O 17.4 Mol.-Gew. 273 (kryoskop. in Benzol)

3-Phenyl-oxazolidon-(2): 13.5 g (100 mMol) *Phenylsenföl*, 8.8 g (100 mMol) *Glykolcarbonat* und 42 mg LiCl (1.0 mMol) wurden 2 Stdn. auf 170° erhitzt. 17.4 g Rohprodukt wurden destilliert. Zusatz von wenig Äther ergab 2.6 g (14.5%) Kristalle vom Schmp. 119–121° (aus Methylenchlorid/Petroläther) (Lit.¹⁰): 121–122°).

$C_9H_9NO_2$ (163.2) Ber. C 66.2 H 5.6 N 8.6 O 19.6 Gef. C 66.2 H 5.6 N 8.6 O 19.6

Umsetzung von Epoxyden mit Acylsenfölen

2-Benzoylimino-5-phenoxymethyl-1.3-oxathiolan: 16.2 g (100 mMol) *Benzoylsenföl*, 15 g (100 mMol) *l-Phenoxo-2.3-epoxy-propan* und 42 mg LiCl (1.0 mMol) wurden 5 Stdn. auf 120° erhitzt. Mit wenig Äther wurden 13 g (41.7%) farblose Kristalle vom Schmp. 118–119° (aus Äthanol) erhalten. IR: Amid I-Bande 1637/cm.

$C_{17}H_{15}NO_3S$ (313.3) Ber. C 65.2 H 4.8 N 4.5 O 15.4 S 10.2

Gef. C 65.7 H 5.4 N 4.5 O 14.2 S 10.2

Mol.-Gew. 308 (kryoskop. in Benzol)

2-[p-Nitro-benzoylimino]-5-phenoxymethyl-1.3-oxathiolan: 10.4 g (50 mMol) *p-Nitro-benzoylsenföl*, 7.5 g (50 mMol) *l-Phenoxo-2.3-epoxy-propan* und 21 mg LiCl (0.50 mMol) wurden 5 Stdn. auf 120° erhitzt. Mit wenig Äther wurden 5.0 g (27.9%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 131° (aus Äthanol) erhalten. IR: Amid I-Bande 1637/cm.

$C_{17}H_{14}N_2O_5S$ (358.3) Ber. C 56.9 H 3.9 N 7.8 O 22.0 S 9.4

Gef. C 57.0 H 3.9 N 7.8 O 21.9 S 9.4

Mol.-Gew. 358 (kryoskop. in Benzol)

2-Acetimino-5-phenoxymethyl-1.3-oxathiolan: 10 g (100 mMol) *Acetylsenföl*, 15 g (100 mMol) *l-Phenoxo-2.3-epoxy-propan* und 42 mg (1.0 mMol) LiCl wurden 5 Stdn. auf 120° erhitzt. 22.6 g Rohprodukt wurden destilliert. Ausb. 10.0 g (44.4%), Sdp._{0.05} 160–170°. Mit wenig Äther farblose Kristalle vom Schmp. 89–90°. IR: Amid I-Bande 1650/cm.

$C_{12}H_{13}NO_3S$ (251.3) Ber. C 57.7 H 5.2 N 5.6 O 19.4 S 12.1

Gef. C 57.7 H 5.4 N 5.7 O 18.5 S 12.7

Mol.-Gew. 253 (kryoskop. in Benzol)

2-Äthoxycarbonylimino-5-phenoxymethyl-1.3-oxathiolan: 13.2 g (100 mMol) *Äthoxycarbonyl-isothiocyanat*, 15 g (100 mMol) *l-Phenoxo-2.3-epoxy-propan* und 42 mg LiCl (1.0 mMol) wurden 5 Stdn. auf 120° erhitzt. 22.1 g Rohprodukt wurden destilliert. Ausb. 10.4 g (47.0%), Sdp.₁ 210–230°. Mit wenig Äther farblose Nadeln vom Schmp. 84–85° (aus Äthanol). IR: Amid I-Bande 1678/cm.

$C_{13}H_{15}NO_4S$ (281.3) Ber. C 55.6 H 5.4 N 5.0 O 22.6 S 11.4

Gef. C 55.5 H 5.5 N 5.0 O 22.3 S 11.7

Mol.-Gew. 288 (kryoskop. in Benzol)

¹⁰) K. GULBINS, G. BENZING, R. MAYSENHÖLDER und K. HAMANN, Chem. Ber. 93, 1975 [1960].

2-Benzoylimino-5-allyloxymethyl-1.3-oxathiolan: 16.2 g (100 mMol) *Benzoylsenföl*, 11.4 g (100 mMol) *Allylglycidäther* und 42 mg LiCl (1.0 mMol) wurden 5 Stdn. auf 120° erhitzt. 23.9 g Rohprodukt wurden destilliert. Ausb. 14.8 g (62.0%), Sdp._{0.05} 180–185°. IR: Amid I-Bande 1642/cm.

C₁₄H₁₅NO₃S (277.3) Ber. C 60.8 H 5.4 N 5.1 O 17.2 S 11.5
Gef. C 61.7 H 5.9 N 5.3 O 16.3 S 10.8
Mol.-Gew. 245 (kryoskop. in Benzol)

2-Acetimino-5-allyloxymethyl-1.3-oxathiolan: 10 g (100 mMol) *Acetylseföl*, 11.4 g (100 mMol) *Allylglycidäther* und 42 mg LiCl (1.0 mMol) wurden 5 Stdn. auf 120° erhitzt. 17.5 g Rohprodukt wurden destilliert. Ausb. 6.7 g (38.3%), Sdp._{0.01} 97–100°.

C₉H₁₃NO₃S (215.5) Ber. C 50.3 H 6.1 N 6.5 O 22.2 S 14.9
Gef. C 51.0 H 6.3 N 7.0 O 20.7 S 15.0
Mol.-Gew. 222 (kryoskop. in Benzol)

2-Äthoxycarbonylimino-5-allyloxymethyl-1.3-oxathiolan: 13.2 g (100 mMol) *Äthoxycarbonylisothiocyanat*, 11.4 g (100 mMol) *Allylglycidäther* und 42 mg LiCl (1.0 mMol) wurden 5 Stdn. auf 120° erhitzt. 21.4 g Rohprodukt wurden destilliert. Ausb. 8.6 g (40.2%), Sdp._{0.05} 163 bis 165°.

C₁₀H₁₅NO₄S (245.3) Ber. C 49.0 H 6.1 N 5.7 O 26.0 S 13.2
Gef. C 50.2 H 6.4 N 5.9 O 25.6 S 11.9
Mol.-Gew. 232 (kryoskop. in Benzol)

2-Benzoylimino-5-methyl-1.3-oxathiolan: 7.8 g (48 mMol) *Benzoylsenföl*, 2.8 g (48 mMol) *Propylenoxyd* und 20 mg LiCl wurden im Autoklaven 6 Stdn. auf 120° erhitzt. Destillation des Rohproduktes ergab 4.5 g (42.5%) vom Sdp._{0.5} 175–200°, Schmp. 88–89° (aus Äthanol). IR: Amid I-Bande 1639/cm.

C₁₁H₁₁NO₂S (221.3) Ber. C 59.9 H 5.0 N 6.4 O 14.5 S 14.5
Gef. C 60.3 H 5.7 N 5.9 O 13.9 S 14.2

2-Äthoxycarbonylimino-5-lauryloxymethyl-1.3-oxathiolan: 6.6 g (50 mMol) *Äthoxycarbonylisothiocyanat*, 12.1 g (50 mMol) *Laurylglycidäther* und 21 mg LiCl (0.50 mMol) wurden 8 Stdn. auf 120° erhitzt. 16.2 g Rohprodukt wurden destilliert. Ausb. 7.7 g (47.5%), Sdp._{0.1} 190–220°. Mit wenig Petroläther Kristalle vom Schmp. 42–44°.

C₁₉H₃₅NO₄S (373.6) Ber. C 61.0 H 9.4 N 3.7 O 17.2 S 8.7
Gef. C 60.8 H 9.4 N 3.8 O 17.2 S 8.8

Versuche zum Konstitutionsbeweis

Verseifung von 2-Benzoylimino-5-phenoxyethyl-1.3-oxathiolan: 3.1 g des Umsetzungsprodukts aus *Benzoylsenföl* und *1-Phenoxy-2.3-epoxy-propan* wurden in 35 ccm Dioxan und 10 ccm Wasser gelöst und mit 3 ccm konz. *Salzsäure* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen i. Vak. wurde das Rohprodukt i. Vak. destilliert. Es wurden 2 Fraktionen vom Sdp._{0.03} 135–160° (A) und Sdp._{0.03} 160–165° (B) erhalten. A ergab nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol *Benzamid*, B und das eingeeengte Benzolfiltrat von A aus Äthanol/Wasser Kristalle vom Schmp. 56–58° (*5-Phenoxyethyl-1.3-oxathiolanon-(2)*).

C₁₀H₁₀O₃S (210.3) Ber. C 57.2 H 4.8 O 22.8 S 15.2 Gef. C 57.1 H 4.8 O 23.0 S 15.1

5-Phenoxyethyl-1.3-oxathiolanon-(2) nach l. c.¹¹⁾: 4.5 g (25 mMol) *2-Hydroxy-1-phenoxy-3-mercapto-propan* (aus *1-Phenoxy-2.3-epoxy-propan* und Thioessigsäure nach l. c.¹²⁾) in

¹¹⁾ D. D. REYNOLDS, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4951 [1957].

¹²⁾ B. SJÖBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 27 [1942].

10 ccm Äthylacetat wurden mit 2.4 g (25 mMol) *Phosgen* in 10 ccm Äthylacetat gemischt und unter Eiskühlung zu einer Lösung von 4 g Pyridin in 10 ccm Äthylacetat getropft. Nach beendeter Umsetzung wurde Wasser zugegeben, die Äthylacetat-Schicht abgetrennt, 2mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Ausb. 2.5 g (48.7%) farbloses Öl, Sdp._{0.3} 172–175°. Mit wenig Äther Kristalle vom Schmp. 54–55°.

C₁₀H₁₀O₃S (210.3) Ber. C 57.2 H 4.8 O 22.8 S 15.2 Gef. C 57.8 H 5.4 O 21.9 S 14.9

2-Benzoylimino-5-phenoxyethyl-1.3-oxathiolan: Die Mischung von 2.7 g (14.7 mMol) *2-Hydroxy-1-phenoxy-3-mercapto-propan* in 5 ccm Äthylacetat und 3.1 g (14.7 mMol) *Phosgenbenzoylimid* (dargestellt nach l. c.¹³⁾) in 5 ccm Äthylacetat wurde zu einer eisgekühlten Lösung von 10 ccm Pyridin in 10 ccm Äthylacetat getropft. Nach Zugabe von Wasser wurde die Äthylacetat-Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Petroläther versetzt. Ausb. 2.0 g (43.6%), Schmp. 116–118° (aus Äthanol).

C₁₇H₁₅NO₃S (313.3) Ber. C 65.2 H 4.8 N 4.5 O 15.4 S 10.2

Gef. C 65.2 H 5.3 N 4.9 O 14.3 S 10.3

2-Benzoylimino-4-phenoxyethyl-1.3-oxathiolan: 9.0 g (46 mMol) *1-Hydroxy-3-phenoxy-2-mercapto-propan* (dargestellt nach l. c.¹⁴⁾) und 9.8 g (46 mMol) *Phosgenbenzoylimid* wurden wie vorstehend umgesetzt. Farblose Kristalle, Schmp. 89–91°. IR: Amid I-Bande 1637/cm.

C₁₇H₁₅NO₃S (313.3) Ber. C 65.2 H 4.8 N 4.5 O 15.4 S 10.2

Gef. C 64.9 H 4.8 N 4.3 O 15.4 S 10.6

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrographen, Modell 21, als KBr-Preßlinge aufgenommen.

Die für die C=O-Frequenzen charakteristischen Wellenzahlen (Amid I-Banden) sind bei den einzelnen Beispielen der Acylimino-1.3-oxathiolane angegeben.

¹³⁾ B. JOHNSON und L. H. CHERNOFF, J. Amer. chem. Soc. **34**, 167 [1912].

¹⁴⁾ W. DAVIES und W. E. SAVIGE, J. chem. Soc. [London] **1950**, 317.