

ROLAND FEINAUER, MANFRED JACOBI und KARL HAMANN

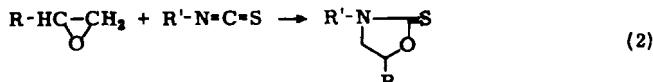
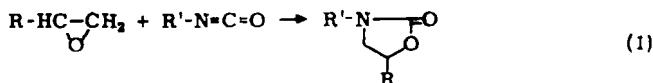
## Über die Anlagerung von Epoxyden an Senföle

Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

(Eingegangen am 9. Dezember 1964)

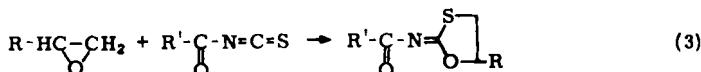
Epoxyde lassen sich an Acylsenföle unter Bildung von 2-Acylimino-1,3-oxathiolanen anlagern. Diese lassen sich zu 1,3-Oxathiolanonen-(2) verseifen.

Isocyanate lagern Epoxyde nach Gl. (1) zu *N*-substituierten Oxazolidonen-(2) an<sup>1-7</sup>.



Ersetzt man die Isocyanate durch die strukturell ähnlichen Senföle, so sollte man gemäß (2) substituierte Oxazolidinethione-(2) erwarten. Die Reaktion verläuft aber nicht eindeutig. Setzt man Epoxyde mit Phenylsenföl<sup>8)</sup> 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 Phenylsenföl 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.

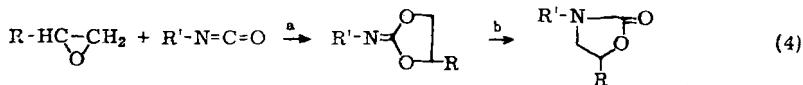
- 1) K. GULBINS und K. HAMANN, Dtsch. Bundes-Pat. 1068715 [1957], C. A. 55, 12424 [1961]; K. GULBINS und K. HAMANN, Angew. Chem. 70, 705 [1958]; K. GULBINS, G. BENZING, R. MAYSENHÖLDER und K. HAMANN, Chem. Ber. 93, 1975 [1960].
- 2) G. P. SPERANZA und W. J. PEPPEL, J. org. Chemistry 23, 1922 [1958]; D. A. S. 1133378 [1958], C. A. 58, 2454 [1963]; Franz. Pat. 1217930 [1960], C. 1962, 15409; Engl. Pat. 883994 [1961], C. A. 58, 2454 [1963].
- 3) Eastman Kodak, Amer. Pat. 2865926 [1958], C. A. 53, 8164 [1959].
- 4) S. DIXON und J. J. VERBANC, Amer. Pat. 2977369 [1961], C. A. 55, 17652 [1961]; A. OKEN, Amer. Pat. 2977370 [1961], C. A. 55, 17652 [1961]; S. DIXON, Amer. Pat. 2977371 [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-Phenoxy-methyl- 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-Phenoxy-methyl- 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. HAMANN<sup>9)</sup> angedeutete allgemeine Reaktionsschema der Anlagerungsreaktionen von Epoxyden ein.

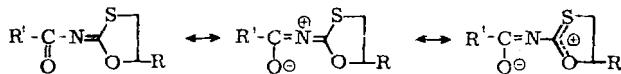
Während die primären Anlagerungsprodukte der Epoxyde an Isocyanate unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil sind und sich zu Oxazolidonen-(2) umlagern<sup>9)</sup> (4),



sind die primären Anlagerungsprodukte der Epoxyde an die C=S-Doppelbindungen der Acylsenföle stabil und lassen sich auch durch mehrstündigtes 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 KMnO<sub>4</sub> 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<sup>⊖</sup> als ersten Schritt der alkalischen Verseifungsreaktion, während der Sulfoniumcharakter die Stabilität gegen KMnO<sub>4</sub> erklärt.

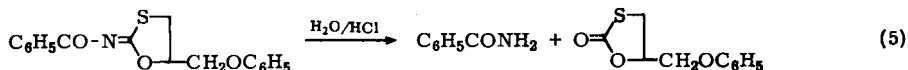
#### KONSTITUTIONSBeweIS

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

<sup>9)</sup> Chem. Ber. 94, 3287 [1961].

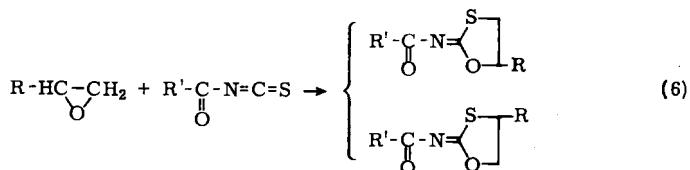
Tab. 2. Umsetzung von Epoxyden mit Acylsenfölen (Katalysator LiCl)

Epoxyd	-senföl	Reakt.-Temp.	Reakt.-Zeit (Stdn.)	% Ausb.	-1,3-oxathiolan	Schmp.
1-Phenoxy-2,3-epoxy-propan	Benzoyl-	90°	5	19,3	2-Benzoylimino-5-phenoxymethyl-	118—119°
1-Phenoxy-2,3-epoxy-propan	Benzoyl-	120°	5	41,7	2-Benzoylimino-5-phenoxymethyl-	118—119°
1-Phenoxy-2,3-epoxy-propan	Benzoyl-	160°	3	51,1	2-Benzoylimino-5-phenoxymethyl-	118—119°
1-Phenoxy-2,3-epoxy-propan	Benzoyl-	180°	5	66,5	2-Benzoylimino-5-phenoxymethyl-	118—119°
1-Phenoxy-2,3-epoxy-propan	p-Nitro-benzoyl-	120°	5	27,9	2-[p-Nitro-benzoylimino]-5-phenoxymethyl-	131°
1-Phenoxy-2,3-epoxy-propan	Acetyl-	120°	5	44,4	2-Acetilimino-5-phenoxymethyl-	89—90°
1-Phenoxy-2,3-epoxy-propan	Äthoxycarbonyl-	120°	5	47,0	2-Äthoxycarbonylimino-5-phenoxymethyl-	84—85°
1-Allyloxy-2,3-epoxy-propan	Benzoyl-	120°	5	62,0	2-Benzoylimino-5-allyloxymethyl-	Sdp. <sub>0,05</sub> 180—185°
1-Allyloxy-2,3-epoxy-propan	Acetyl-	120°	5	38,3	2-Acetilimino-5-allyloxymethyl-	Sdp. <sub>0,01</sub> 97—100°
1-Allyloxy-2,3-epoxy-propan	Äthoxycarbonyl-	120°	5	40,2	2-Äthoxycarbonylimino-5-methyl-	Sdp. <sub>0,05</sub> 163—165°
Propylenoxyd	Benzoyl-	120°	6	42,5	2-Benzoylimino-5-methyl-	88—89°
Styroloxyd	Benzoyl-	120°	5	—	—	—
Laurylglycidäther (1-Lauryloxy-2,3-epoxy-propan)	Äthoxycarbonyl-	120°	8	47,5	2-Äthoxycarbonylimino-5-lauryloxymethyl-	42—44°



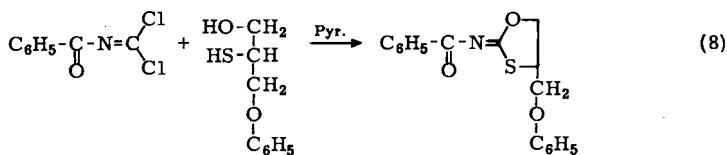
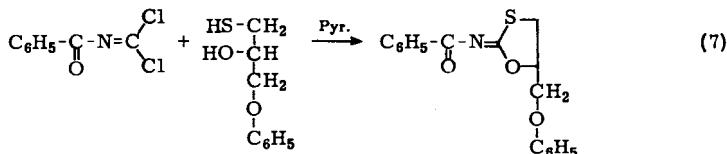
Das aus 2-Hydroxy-1-phenoxy-3-mercaptopropan und Phosgen hergestellte 5-Phenoxy-methyl-1,3-oxathiolan-2(5) war mit dem Verseifungsprodukt nach Schmelzpunkt und IR-Spektrum identisch.

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



produkts aus 1-Phenoxy-2,3-epoxy-propan und Benzoylsenföl 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-mercaptopropan 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 Benzoylsenföl stimmt überein mit dem von 2-Benzoylimino-5-phenoxy-methyl-1,3-oxathiolan. Der Misch-Schmelzpunkt bestätigte diesen Befund.

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

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Umsetzung von Epoxyden mit Phenylsenföl*

**5-Phenoxyethyl-3-phenyl-oxazolidon-(2):** 13.5 g *Phenylsenföl* (100 mMol), 15.0 g *I-Phenoxy-2,3-epoxy-propan* (100 mMol) und 42 mg LiCl (1.0 mMol) wurden 7 Stdn. auf 170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in wenig Methylenechlorid gelöst. Mit Petroläther wurden 6.9 g (24.4%) Kristalle vom Schmp. 137–138° (aus Methylenchlorid/Petroläther) (Lit.<sup>10</sup>: 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.<sup>10</sup>: 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-phenoxyethyl-1,3-oxathiolan:** 16.2 g (100 mMol) *Benzoylsenföl*, 15 g (100 mMol) *I-Phenoxy-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-phenoxyethyl-1,3-oxathiolan:** 10.4 g (50 mMol) *p-Nitro-benzoylsenföl*, 7.5 g (50 mMol) *I-Phenoxy-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-phenoxyethyl-1,3-oxathiolan:** 10 g (100 mMol) *Acetylzenföl*, 15 g (100 mMol) *I-Phenoxy-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.<sub>0.05</sub> 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-phenoxyethyl-1,3-oxathiolan:** 13.2 g (100 mMol) *Äthoxycarbonyl-isothiocyanat*, 15 g (100 mMol) *I-Phenoxy-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.<sub>1</sub> 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)

<sup>10</sup>) 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.<sub>0.05</sub> 180–185°. IR: Amid I-Bande 1642/cm.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>S (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) *Acetylzenföl*, 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.<sub>0.01</sub> 97–100°.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S (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.<sub>0.05</sub> 163 bis 165°.

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>S (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.<sub>0.5</sub> 175–200°, Schmp. 88–89° (aus Äthanol). IR: Amid I-Bande 1639/cm.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S (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.<sub>0.1</sub> 190–220°. Mit wenig Petroläther Kristalle vom Schmp. 42–44°.

C<sub>19</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>4</sub>S (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 Umsetzungsprdukts 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.<sub>0.03</sub> 135–160° (A) und Sdp.<sub>0.03</sub> 160–165° (B) erhalten. A ergab nach mehrmaligem Umrückstallisieren aus Benzol *Benzamid*, B und das eingeengte Benzolfiltrat von A aus Äthanol/Wasser Kristalle vom Schmp. 56–58° (*5-Phenoxyethyl-1,3-oxathiolanon-(2)*).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S (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.<sup>11)</sup>:** 4.5 g (25 mMol) *2-Hydroxy-1-phenoxy-3-mercaptopropan* (aus *1-Phenoxy-2,3-epoxy-propan* und Thioessigsäure nach l. c.<sup>12)</sup>) in

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

<sup>12)</sup> B. SJOBERG, 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.<sub>0.3</sub> 172–175°. Mit wenig Äther Kristalle vom Schmp. 54–55°.

$C_{10}H_{10}O_3S$  (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-phenoxy-methyl-1,3-oxathiolan:** Die Mischung von 2.7 g (14.7 mMol) 2-Hydroxy-1-phenoxy-3-mercaptopropan in 5 ccm Äthylacetat und 3.1 g (14.7 mMol) *Phosgenbenzoylimid* (dargestellt nach l. c.<sup>13)</sup>) 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).

$C_{17}H_{15}NO_3S$  (313.3) Ber. C 65.2 H 4.8 N 4.5 O 15.4 S 10.2  
Gef. C 65.2 H 5.3 N 4.9 O 14.3 S 10.3

**2-Benzoylimino-4-phenoxy-methyl-1,3-oxathiolan:** 9.0 g (46 mMol) 1-Hydroxy-3-phenoxy-2-mercaptopropan (dargestellt nach l. c.<sup>14)</sup>) und 9.8 g (46 mMol) *Phosgenbenzoylimid* wurden wie vorstehend umgesetzt. Farblose Kristalle, Schmp. 89–91°. 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 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.

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

<sup>14)</sup> W. DAVIES und W. E. SAVAGE, J. chem. Soc. [London] **1950**, 317.