



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

206 780

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 07 D417/06**ER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

P C 07 D/ 2400 058

(22) 20.05.82

(44) 08.02.84

ILHELM-PIECK-UNIVERSITAET ROSTOCK;DD;

SEKE, KLAUS, DR. RER. NAT.;DD;RODRIGUEZ PALACIO, ROSA, PROF. DR.RER.NAT. DIPL.-CHEM.;CU;

JRO BERNAL, EMMA, DIPL.-CHEM.;CU;BOHN, INGE;DD;

the (72)

.PIECK-UNIVERSITAET ROSTOCK, DIREKT. F. FORSCHUNG, BFSR, 2500 ROSTOCK 1, SCHWAANSCHER STR. 2

**VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FURFURYLTHIAZOLIDINEN**

In der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 3-Furfuryl-4-oxo-thiazolidin-2-cyanessigsäureestern zu entwickeln. Die Furfurylthiazolidine der allgemeinen Formel V, in der R<sup>1</sup> für einen Alkylrest und R<sup>2</sup> für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest stehen, können durch Umsetzung der Furfurylamino-mercapto-methylencyanessigsäureester der allgemeinen Formel III, in der R wie oben definiert ist, mit  $\alpha$ -Halogencarbonsäureestern der allgemeinen Formel IV, in der X für ein Halogenatom steht, R<sup>1</sup> wie oben definiert ist und R<sup>2</sup> für einen Alkylrest hergestellt werden. Diese Furfurylthiazolidine können als organische Zwischenprodukte für Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere zur Herstellung weiterer cyclischer Verbindungen geeignet.

Verfahren zur Herstellung von Furfurylthiazolidinen

Anwendungsgebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Furfuryl-4-oxo-thiazolidin-2-yliden-cyanessigsäureestern.

Diese Furfurylthiazolidine können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere zur Herstellung weiterer heterocyclischer Verbindungen geeignet.

10 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

3-Furfuryl-4-oxo-thiazolidin-2-yliden-cyanessigsäureester sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

15' Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung dieser Furfurylthiazolidine zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

20 Die Furfurylthiazolidine der allgemeinen Formel V, in der R für einen Alkylrest und R<sup>1</sup> für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest stehen, können durch Umsetzung der Furfurylamino-mercapto-methylencyanessigsäureester der allgemeinen Formel III, in der R wie oben definiert ist, mit  $\alpha$ -Halogencarbonsäureestern der allgemeinen Formel IV, in der X für ein Halogenatom steht, R<sup>1</sup> wie oben definiert

ist und R<sup>2</sup> für einen Alkylrest steht, hergestellt werden. Die Umsetzung der Furfurylamino-mercapto-methylencyanessigsäureester III mit den  $\alpha$ -Halogencarbonsäureestern IV werden in wäßrigen Alkoholen in Gegenwart von Alkalien durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt bei 20°C. Die Reaktionszeiten betragen 2 bis 8 Stunden. Die Furfurylthiazolidine V kristallisieren aus den Reaktionsmischungen aus. Sie können nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Alkoholen aus Alkoholen zur weiteren Reinigung umkristallisiert werden.

Die Furfurylamino-mercapto-methylencyanessigsäureester III können bequem aus den gut zugänglichen 1,3-Dithietan-2,4-diyliden-bis(cyanessigsäureestern) der allgemeinen Formel I, in der R für einen Alkylrest steht, durch Umsetzung mit Furfurylamin im Molverhältnis 1:4 in Chloroform erhalten werden. Dabei entstehen nahezu quantitativ die Furfurylammoniumsalze der Furfurylamino-mercapto-methylencyanessigsäureester der allgemeinen Formel II, in der R die obige Bedeutung besitzt. Beim Behandeln der Furfurylammoniumsalze II mit Mineralsäuren in ethanolischer Suspension entstehen die Furfurylamino-mercapto-methylen-cyanessigsäureester III, die nach dem Abfiltrieren durch Umkristallisation aus Alkoholen weiter gereinigt werden können.

### Ausführungsbeispiele

#### 25 Ausführungsbeispiel 1

Furfurylamino-mercapto-methylencyanessigsäure-methylester 0,01 mol 1,3-Dithietan-2,4-diyliden-bis(cyanessigsäure-methylester) wird in 20 ml Chloroform gelöst. Man fügt unter Umschütteln 0,04 mol Furfurylamin hinzu und läßt 15 Minuten stehen. Danach wird aus der nahezu festen Reaktionsmischung das Chloroform im Vakuum abgezogen. Man suspendiert den Rückstand in 10 ml Ethanol, säuert mit halbkonzentrierter Salzsäure an und fügt danach 50 ml Wasser hinzu. Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 53% d.Th.

Schmelzpunkt: 88-90°C

$C_{10}H_{10}N_2O_3S$  (238,2) Ber. C 50,42 H 4,23 N 11,76 S 13,46  
Gef. C 51,01 H 4,68 N 11,49 S 13,16  
IR (KBr): NH 3220, SH 2545, CN 2200, CO 1680  $cm^{-1}$ ;  
 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $CH_3O$  3,75 (s),  $CH_2$  4,60 (d), Furan-3H und  
-4H 6,35 (d), -5H 7,4, NH 10,3.

5

### Ausführungsbeispiel 2

Furfurylamino-mercapto-methylencyanessigsäure-ethylester  
0,01 mol 1,3-Dithietan-2,4-diyliden-bis(cyanessigsäure-  
ethylester) und 0,04 mol Furfurylamin werden umgesetzt, wie  
10 unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben. Der nach dem An-  
säuern erhaltene Niederschlag wird aus Ethanol umkristal-  
lisiert.

Ausbeute: 55% d.Th. Schmelzpunkt: 77-79°C

15

$C_{11}H_{12}N_2O_3S$  (252,2) Ber. C 52,38 H 4,80 N 11,11  
Gef. C 52,33 H 5,24 N 11,13

### Ausführungsbeispiel 3

3-Furfuryl-4-oxo-thiazolidin-2-yliden-cyanessigsäure-methyl-  
ester

0,01 mol Furfurylamino-mercapto-methylencyanessigsäure-  
20 methylester wird zu einer Mischung von 5 ml Methanol und  
10 ml einer wäßrigen Lösung von Natriumhydroxid (1 mol/l)  
aufgelöst. Man fügt zu der Lösung 0,01 mol Monochloressig-  
säure-methylester hinzu und läßt zur Kristallisation 3 Stun-  
den bei 20°C stehen. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit  
25 Methanol wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 64% d.Th. Schmelzpunkt: 160-161°C

$C_{12}H_{10}N_2O_4S$  (278,2) Ber. N 10,07 S 11,53  
Gef. N 9,78 S 11,41

### Ausführungsbeispiel 4

30 3-Furfuryl-4-oxo-thiazolidin-2-yliden-cyanessigsäure-ethyl-  
ester

0,01 mol Furfurylamino-mercapto-methylencyanessigsäure-ethyl-  
ester wird in einer Mischung von 5 ml Ethanol und 10 ml einer  
wäßrigen Lösung von Natriumhydroxid (1 mol/l) mit 0,01 mol

Monochloressigsäure-ethylester umgesetzt, wie unter Aus-  
führungsbeispiel 3 beschrieben.

Ausbeute: 43% d.Th.

Schmelzpunkt: 149-150°C

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (292,3) Ber. N 9,58 S 10,95

Gef. N 9,84 S 10,90

5

IR (KBr): CN 2210, CO 1750cm 1700 cm<sup>-1</sup>;

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub> 1,32 (t), CH<sub>2</sub>O 4,28 (q), Ring-CH<sub>2</sub> 3,74  
(s), CH<sub>2</sub>-N 5,50 (s), Furan-3H 6,57 (d), -4H 6,32 (m), -5H  
7,34 (d),

### Erfindungsanspruch

5 Verfahren zur Herstellung von Furfurylthiazolidinen  
der allgemeinen Formel V, in der R für einen Alkyl-  
rest und R<sup>1</sup> für ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl-  
rest stehen, gekennzeichnet dadurch, daß Furfuryl-  
amino-mercapto-methylencyanessigsäureester der allge-  
meinen Formel III, in der R wie oben definiert ist,  
mit  $\alpha$ -Halogencarbonsäureestern der allgemeinen For-  
mel IV, in der X für ein Halogenatom steht, R<sup>1</sup> wie oben  
10 definiert ist und R<sup>2</sup> für einen Alkylrest steht, umge-  
setzt werden.

Hierzu 1 Seiten Formeln

