

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **244 979 A1**

4(51) C 07 D 277/34
C 07 D 417/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 D / 283 907 8	(22)	07.12.85	(44)	22.04.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Pädagogische Hochschule „Liselotte Herrmann“, Direktorat für Forschung, 2600 Güstrow, Goldberger Straße 12, DD
(72)	Teller, Joachim, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Dehne, Heinz, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von 5,5'-Benzyliden-bis(4-aryl- Δ^4 -thiazolin-2-onen)
------	---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 5,5'-Benzyliden-bis(4-aryl- Δ^4 -thiazolin-2-onen), die durch Umsetzung von α -Thiocyanato-acetophenonen mit substituierten Benzaldehyden in Gegenwart einer Mineralsäure gewonnen werden. Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Herstellungsverfahren für die Titelverbindungen zu finden, die als Zwischenprodukte für Folgesynthesen Bedeutung besitzen.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von 5,5'-Benzyliden-bis(4-aryl- Δ^4 -thiazolin-2-onen) der allgemeinen Formel I, in der R¹ ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppierung mit C₁- bis C₄-Gerüst, ein Halogenatom und/oder eine Nitrogruppe, n ganze Zahlen zwischen 1 und 5 und R² sowie R³ gleiche oder verschiedene Substituenten, wie Wasserstoffatome, Alkyl- oder Alkoxygruppierungen mit C₁- bis C₆-Gerüst, Halogenatome oder Hydroxy- bzw. Nitrogruppen, bedeuten, **gekennzeichnet dadurch**, daß α -Thiocyanato-aceto-phenone der allgemeinen Formel II, in der R¹ und n die vorstehend beschriebene Bedeutung besitzen mit Benzaldehyden der allgemeinen Formel III, in der R² und R³ die obige Bedeutung zukommt, im Molverhältnis von annähernd 2:1 in Gegenwart einer Mineralsäure, vorzugsweise annähernd äquimolarer bis zu 300% überschüssiger Mengen Schwefelsäure in Form einer 50–96%igen Lösung in geeigneten organischen Lösungsmitteln umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel eine niedere Alkansäure, vorzugsweise Essigsäure, verwendet wird.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 5,5'-Benzyliden-bis(4-aryl- Δ^4 -thiazolin-2-onen), die als Zwischenprodukte für organische Synthesen Bedeutung besitzen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Darstellung von 4-Aryl- Δ^4 -thiazolin-2-onen aus α -Thiocyanato-acetophenonen in Gegenwart von Mineralsäuren ist bekannt: Arapides, L.: Liebigs Ann. Chem. 249 (1888) 7; Bariana, D. S.; Sachdev, H. S.; Narang, K. S.: J. Indian chem. Soc. 32 (1955) 427. Diese Verfahren gestatten jedoch keine direkte Benzylidenverknüpfung der entsprechenden Thiazolin-2-on-Systeme zu den erfindungsgemäßen Titelverbindungen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung der Titelverbindungen aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen auf präparativ unkomplizierte, leicht zu realisierende Weise zu finden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 5,5'-Benzyliden-bis(4-aryl- Δ^4 -thiazolin-2-onen) der allgemeinen Formel I, in der R¹ ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppierung mit C₁- bis C₄-Gerüst, ein Halogenatom und/oder eine Nitrogruppe, n ganze Zahlen zwischen 1 und 5 und R² sowie R³ gleiche oder verschiedene Substituenten, wie Wasserstoffatome, Alkyl- oder Alkoxygruppierungen mit C₁- bis C₆-Gerüst, Halogenatome oder Hydroxy- bzw. Nitrogruppen, bedeuten.

Die erfindungsgemäßen 5,5'-Benzyliden-bis(4-aryl- Δ^4 -thiazolin-2-one) der allgemeinen Formel I werden durch Umsetzung von α -Thiocyanato-acetophenonen der allgemeinen Formel II, in der R¹ und n die vorstehend beschriebene Bedeutung besitzen, mit Benzaldehyden der allgemeinen Formel III, in der R² und R³ die obige Bedeutung zukommt, im Molverhältnis von annähernd 2:1 in Gegenwart einer Mineralsäure, vorzugsweise annähernd äquimolarer bis zu 300% überschüssiger Mengen Schwefelsäure in Form einer 50–96%igen Lösung, hergestellt. Es hat sich als günstig erwiesen, die Herstellung der Titelverbindungen in geeigneten organischen Lösungsmitteln, zum Beispiel niederen Alkansäuren, vorzugsweise Essigsäure, bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels vorzunehmen.

Die 5,5'-Benzyliden-bis(4-aryl- Δ^4 -thiazolin-2-one) der allgemeinen Formel I werden durch Filtration aus dem Reaktionsgemisch bzw. nach dem Ausfällen mit Wasser abgetrennt. Sie werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in guten Ausbeuten als farblose, kristalline Verbindungen gewonnen.

Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß 5,5'-Benzyliden-bis(4-aryl- Δ^4 -thiazolin-2-one) der allgemeinen Formel I durch Einsatz der leicht zugänglichen α -Thiocyanato-acetophenone der allgemeinen Formel II und Benzaldehyden der allgemeinen Formel III in präparativ leicht zu realisierender Weise herstellbar sind.

Ausführungsbeispiel

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

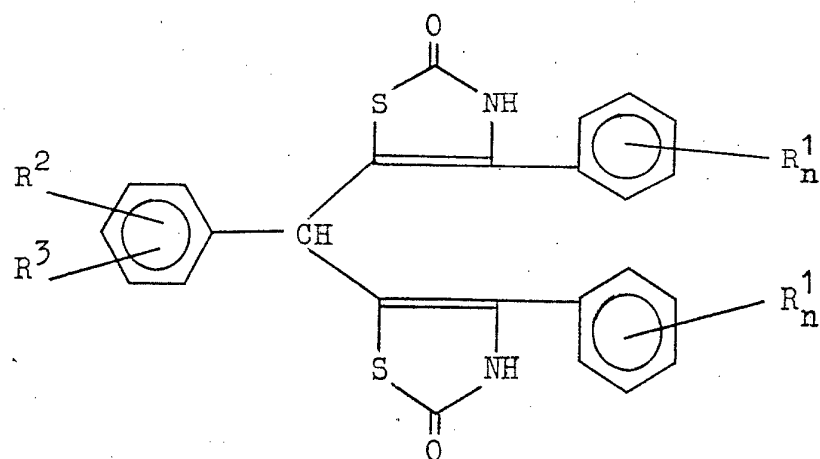
Beispiel:

0,02 mol des betreffenden α -Thiocyanato-acetophenons und 0,01 mol des entsprechenden Benzaldehyds werden in 20 bis 50 ml Essigsäure gegebenenfalls unter Erwärmen gelöst, mit 2 ml konzentrierter Schwefelsäure und 1 ml Wasser bei intensiver Durchmischung versetzt und zum Sieden erwärmt.

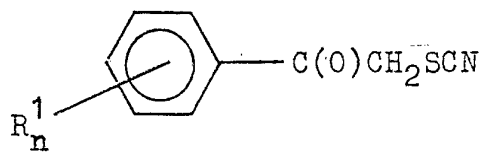
Die Rohprodukte kristallisieren beim Abkühlen der Reaktionslösung aus oder werden durch Eingießen des Reaktionsansatzes in Wasser ausgefällt, anschließend abfiltriert und mit Wasser und warmem Methanol gewaschen. Gegebenenfalls können die Titelverbindungen durch Umkristallisieren aus Essigsäure, Ethanol, Aceton, 1,4-Dioxan oder entsprechenden Gemischen weiter gereinigt werden.

Tabelle: Erfindungsgemäß 5,5'-Benzyliden-bis(4-aryl- Δ^4 -thiazolin-2-one)

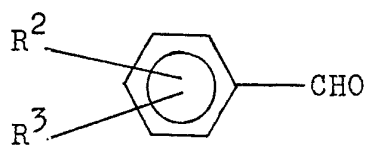
Lfd. Nr.	R ¹ _n	R ²	R ³	Ausbeute (%)	Schmp (°C)
1	H	H	H	77	311–312
2	H	2-Cl	4-Cl	72	292–293
3	H	3-NO ₂	H	75	280–282
4	4-Br	H	H	80	294–295
5	4-Br	4-Br	H	88	314–316
6	4-Cl	4-Cl	H	82	328–330
7	4-Cl	4-HO	H	82	Z. > 320
8	3,4-Cl ₂	H	H	68	253–254
9	3,4-Cl ₂	2-Cl	4-Cl	84	313–315
10	4-CH ₃	4-CH ₃ O	H	74	318–319
11	2,4-(CH ₃) ₂	2-NO ₂	H	80	288–289
12	3,4-(CH ₃) ₂	4-F	H	85	299–300
13	4-C ₂ H ₅	2-Cl	H	80	315–316
14	4-(iso-C ₃ H ₇)	4-NO ₂	H	82	277–279
15	4-CH ₃ O	4-Br	H	78	328–329
16	4-CH ₃ O	4-(iso-C ₃ H ₇)	H	68	298–299
17	4-NO ₂	4-Cl	H	75	313–314
18	4-NO ₂	2-Cl	4-Cl	82	287–288
19	4-NO ₂	3-NO ₂	H	80	Z. > 250



I



II



III