

PATENTSCHRIFT 150203

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

in der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Patentbibliothek
des AfEP

Int. Cl.³

- (11) 150 203 (44) 19.08.81 3(51) C 07 D 417/04
(21) WP C 07 D / 220 734 (22) 28.04.80

-
- (71) siehe (72)
(72) Richter, Andreas M., Dipl.-Chem.; Fanghänel, Egon, Prof.
Dr. Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg,
Büro für Neuererbewegung und Schutzrechte, 4200 Merseburg,
Geusaer Straße

-
- (54) Verfahren zur Herstellung von 1-(1,3-Thiazol-2-yl)-
pyrazolid-3-onen

(57) Derartige Verbindungen sind als Farbstoffzwischenprodukte in der Farbstoffindustrie und in der Filmindustrie von Interesse. Die Herstellung geschieht erfindungsgemäß dadurch, daß 1-Thiocarbonylpyrazolidone mit geeigneten Halogencarbonylverbindungen oder Pyrazolidone mit geeigneten Rhodan-carbonylverbindungen umgesetzt werden.



Verfahren zur Herstellung von 1-(1,3-Thiazol-2-yl)-pyrazolid-3-onen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-(1,3-Thiazol-2-yl)-pyrazolid-3-onen. Derartige Verbindungen besitzen Bedeutung für die Farbstoffsynthese und als fotografische Entwickler.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß sich 1-(1,3-Thiazol-2-yl)-pyrazolid-3-one, ausgehend von Acrylsäurederivaten und Hydrazinothiazolen, herstellen lassen (G.E. Ficken, BRD-OS Nr. 1 445 931 und dort weitere zitierte Patente). Diese Verfahren besitzen den Nachteil, daß die schwer zugänglichen Hydrazinothiazole verwendet werden müssen.

Ziel der Erfindung

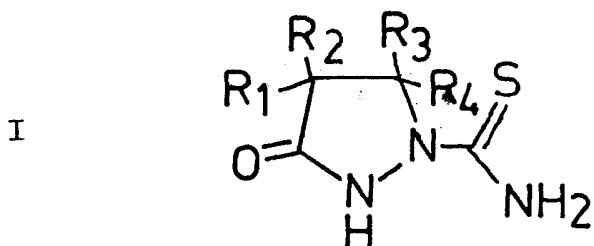
Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von 1-(1,3-Thiazol-2-yl)-pyrazolid-3-onen aus leicht zugänglichen Ausgangsprodukten in einer Einstufensynthese in hohen Ausbeuten zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, in einfacher Weise 1-(1,3-Thiazol-2-yl)-pyrazolid-3-one aus leicht zugänglichen Ausgangsprodukten zu synthetisieren.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß

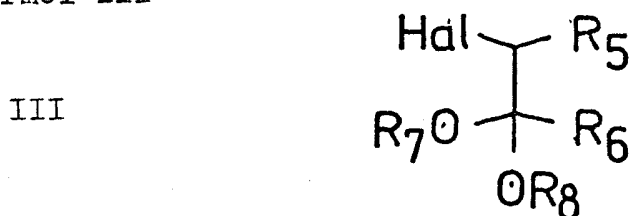
1. Thiocarbamoyl-pyrazolidone von der Formel I



wobei R_1, R_2, R_3, R_4 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder Heterocyclyl oder R_1, R_3 Teile eines ankondensierten aliphatischen oder heteroaliphatischen Ringes und R_1, R_2 oder R_3, R_4 Teile einer Spirostruktur sein können, mit einer Halogenacetylverbindung von der Formel II



wobei Hal Chlor, Brom oder Iod und R_5, R_6 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Heterocyclyl oder Teile eines ankondensierten aliphatischen, hydroaromatischen oder heterocyclischen Ringsystems sein können, oder mit einem Halogenacetal oder Halogenketal von der Formel III

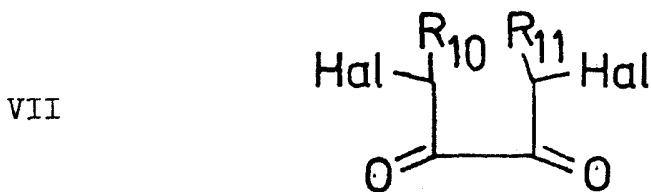


wobei Hal Chlor, Brom oder Iod; R_5, R_6 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Heterocyclyl oder Teile eines ankondensierten aliphatischen, hydroaromatischen oder heterocyclischen Ringsystems und R_7, R_8 Alkyl, Aralkyl oder Teile einer die Sauerstoffatome verbindenden Brücke wie Ethylen oder Trimethylen sein können,

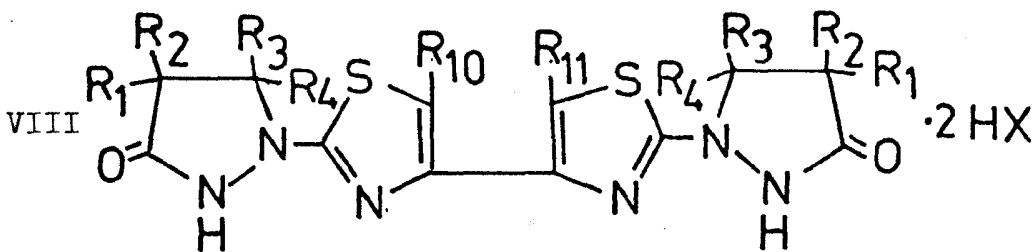
durch Erwärmen in einer organischen Carbonsäure wie Essigsäure, Propionsäure oder Butansäure, vorzugsweise bei Temperaturen von 105 °C bis 135 °C und Reaktionszeiten von 5 bis 70 Minuten, umgesetzt werden.

Die den Verbindungen von der Formel VI entsprechenden freien Basen werden durch Neutralisation, z.B. mit Natrium- oder Kaliumcarbonat hergestellt;

2. Thiocarbamoyl-pyrazolidone von der Formel I mit Halogen-carbonylverbindungen von der Formel VII



wobei Hal Chlor, Brom oder Iod und R_{10} , R_{11} Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder brückenbildende Gruppen zwischen den halogentragenden Kohlenstoffatomen sein können, zu dimeren Thiazolyl-pyrazolidon-salzen von der Formel VIII

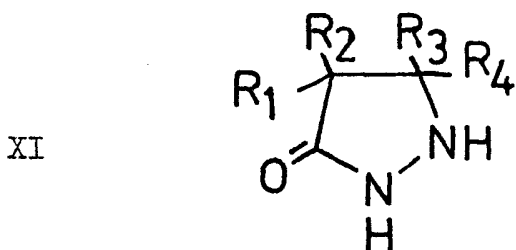


wobei R_1 , R_2 , R_3 , R_4 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Heteroaryl; R_1 , R_3 Teile eines ankondensierten aliphatischen oder heteroaliphatischen Ringes und R_1 , R_2 oder R_3 , R_4 Teile einer Spirostruktur; R_{10} , R_{11} Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder brückenbildende Gruppen zwischen den Positionen 5 und 5' der beiden Thiazolringe und X Chlor, Brom oder Iod sein kann, durch Erwärmen in einer organischen Carbonsäure wie Essigsäure, Propionsäure oder Butansäure, vorzugseise bei Temperaturen von 120 °C bis 140 °C und Reaktionszeiten von 20 bis 90 Minuten, umgesetzt werden.

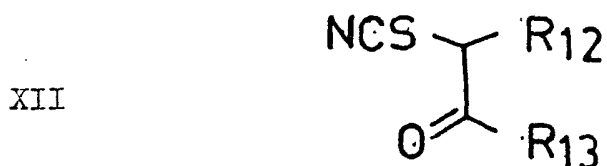
turen von 120 °C bis 140 °C und Reaktionszeiten von 20 bis 90 Minuten, umgesetzt werden.

Die den Verbindungen von der Formel X entsprechenden freien Basen werden durch Neutralisation, z. B. mit Natrium- oder Kaliumcarbonat hergestellt.

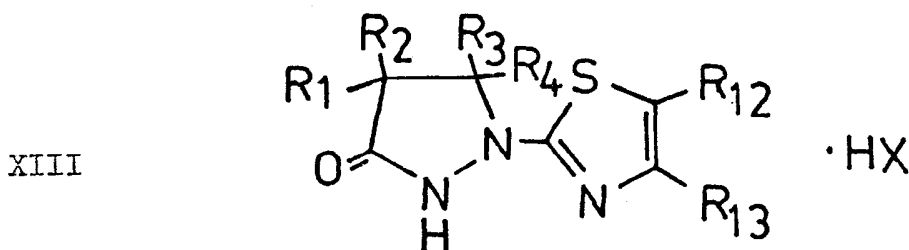
4. Pyrazolidone von der Formel XI



wobei R_1, R_2, R_3, R_4 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Heterocyclyl; R_1, R_3 Teile eines ankondensierten aliphatischen oder heteroaliphatischen Ringes und R_1, R_2 oder R_3, R_4 Teile einer Spirostruktur sein können, mit einer Rhodan-carbonylverbindung von der Formel XII



wobei R_{12}, R_{13} Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl oder Teile einer die beiden Kohlenstoffatome verbindenden Brücke wie Tri- oder Tetramethylen sein können, zu Thiazolyl-pyrazolidon-salzen von der Formel XIII



wobei R_1, R_2, R_3, R_4 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aalkyl, Aryl, Heterocyclyl; R_1, R_3 Teile eines ankondensierten aliphatischen oder heteroaliphatischen Ringes, R_1, R_2 oder R_3, R_4 Teile einer Spirostruktur, R_{12}, R_{13} Wasserstoff, Alkyl, Aalkyl oder Teile einer die Positionen 4 und 5 im Thiazolring verbindenden Brücke wie Tri- oder Tetramethylen, HX eine Säure wie Halogenwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder Perchlorsäure sein kann, in der Weise umgesetzt werden, daß die Verbindungen der Formeln XI und XII in Wasser zuerst in Gegenwart einer Base, vorzugsweise Natron- oder Kalilauge, und dann durch Zugabe der Säure HX zur Reaktion gebracht werden.

Die den Verbindungen von der Formel XIII entsprechenden freien Basen werden durch Neutralisation, z. B. mit Natrium- oder Kaliumcarbonat hergestellt.

Ausführungsbeispiele

Die nach den verschiedenen Varianten hergestellten Thiazolylpyrazolidone von den Formeln VI, VII, X und XIII sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Ausführungsbeispiel 1

In einem 1-l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler, werden 375 ml Eisessig und 1 Mol eines Thiocarbamoyl-pyrazolidons von der Formel I zum Sieden gebracht. Danach läßt man innerhalb von 5 Minuten 1 Mol eines Halogenacetals oder Halogenketals von der Formel III oder Dihalogenethers von der Formel IV oder Dihalogenesters von der Formel V einlaufen. Dabei wird intensiv gerührt. Das Anspringen der Reaktion ist an einem heftigen Aufsieden zu erkennen. Nach dem Abklingen dieser heftigen Reaktion wird weitere 10 bis 20 Minuten gelinde am Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen werden fest ausgefallene Reaktionsprodukte abgesaugt. Die Abscheidung leicht löslicher Produkte kann durch langsame Zugabe von Ether oder Essigester erreicht werden.

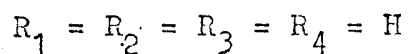
Ausführungsbeispiel 2

In einem 1-l-Rundkolben wird eine Mischung aus 400 ml Eisessig, 1 Mol eines Thiocarbamoyl-pyrazolidons von der Formel I und 1,1 bis 1,3 Mol einer Halogencarbonylverbindung von der Formel II oder 0,45 Mol einer Halogencarbonylverbindung von der Formel VII oder der Formel IX unter Rückfluß 5 bis 90 Minuten erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht wie in Ausführungsbeispiel 1 angegeben.

Ausführungsbeispiel 3

Zu einer konzentrierten wässrigen Lösung von 1 Mol eines Pyrazolidons von der Formel XI gibt man 0,25 Mol NaOH oder KOH als 30 %ige wässrige Lösung (verwendet man die Salze der Pyrazolidone, so muß die mit eingebrachte Säure durch die äquimolare Menge Lauge neutralisiert werden). Zu der gut gerührten Reaktionsmischung werden dann 1 Mol einer Rhodancarbonylverbindung von der Formel XII gegeben. Unter Erwärmung erfolgt Homogenisierung des Ansatzes. Nach 1 Stunde fortgesetztem Rühren wird mit überschüssiger Säure HX versetzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen.

Tabelle 1 Thiazolyl-pyrazolidone mit



Formel	R _x	H-X	Fp. (°C)	Ausb. ⁺ (% d. Th.)	Var.
VI	R ₅ = R ₆ = H	HBr	120	72	1
VI	R ₅ = R ₆ = H	HBr	120	55	3
VI	R ₅ = H, R ₆ = CH ₃	HBr	210	68,5	1
VI	R ₅ = H, R ₆ = CH ₃	HCl	185	53,5	3
VI	R ₅ = H, R ₆ = C ₆ H ₅	-	120	60	1
VI	R ₅ = H, R ₆ = CH ₂ C ₆ H ₅	-	122	83	1
VI	R ₅ = H, R ₆ = p-Cl-C ₆ H ₅	-	179	71	1
VI	R ₅ = H, R ₆ = C(CH ₃) ₃	-	152	47	1
VI	R ₅ = CH ₃ , R ₆ = CH ₃	HBr	240	60	1
VI	R ₅ = CH ₃ , R ₆ = CH ₃	HBr	240	48	3
VI	R ₅ = C ₆ H ₅ , R ₆ = C ₆ H ₅	HCl	186	63	1
VIII	R ₁₀ = R ₁₁ = H	-	210 ⁺⁺	75	2
X	R ₁₀ = R ₁₁ = H Y = CH ₂	-	185	65	2
X	R ₁₀ = R ₁₁ = H Y = p-C ₆ H ₄	-	261 ⁺⁺	85	2

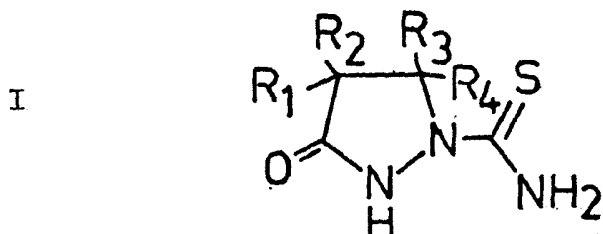
+ bezogen auf die Salze

++ unter Zersetzung

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von 1-(1,3-Thiazol-2-yl)-pyrazolid-3-onen, gekennzeichnet dadurch, daß

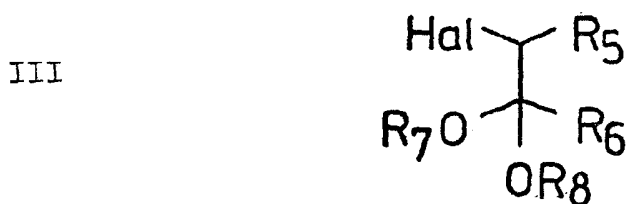
1. Thiocarbamoyl-pyrazolidone von der Formel I



wobei R_1, R_2, R_3, R_4 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder Heterocyclyl oder R_1, R_3 Teile eines ankondensierten aliphatischen oder heteroaliphatischen Ringes und R_1, R_2 oder R_3, R_4 Teile einer Spirostruktur sein können, mit einer Halogenacetylverbindung von der Formel II



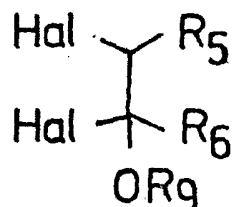
wobei Hal Chlor, Brom oder Iod und R_5, R_6 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Heterocyclyl oder Teile eines ankondensierten aliphatischen, hydroaromatischen oder heterocyclischen Ringsystems sein können, oder mit einem Halogenacetal oder Halogenketal von der Formel III



wobei Hal Chlor, Brom oder Iod; R_5, R_6 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Heterocyclyl oder Teile eines ankondensierten aliphatischen, hydroaromatischen oder heterocyclischen Ringsystems und R_7, R_8 Alkyl, Aralkyl oder Teile

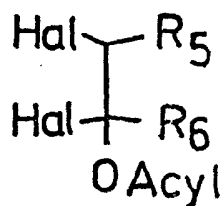
einer die Sauerstoffatome verbindenden Brücke wie Ethylen oder Trimethylen sein können, oder mit einem Dihalogenether von der Formel IV

IV



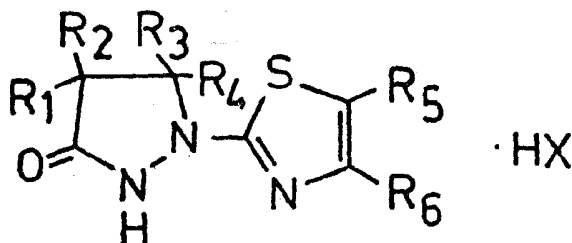
wobei Hal Chlor, Brom oder Iod; R_5 , R_6 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Heterocyclyl oder Teile eines ankondensierten aliphatischen, hydroaromatischen oder heterocyclischen Ringsystems und R_9 Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder Heterocyclyl sein kann, oder mit einem Dihalogenester von der Formel V

V



wobei Hal Chlor, Brom oder Iod; R_5 , R_6 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Heterocyclyl oder Teile eines ankondensierten aliphatischen, hydroaromatischen oder heterocyclischen Ringsystems; Acyl ein organischer Säurerest wie Formyl, Acetyl, Propionyl, Benzoyl oder Toluolsulfonyl sein kann, zu Thiazolyl-pyrazolidon-Salzen von der Formel VI

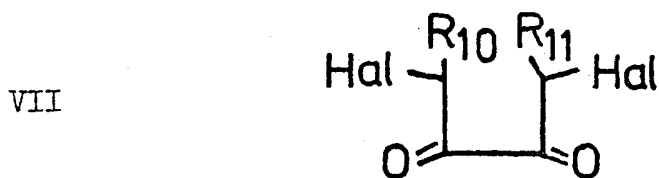
VI



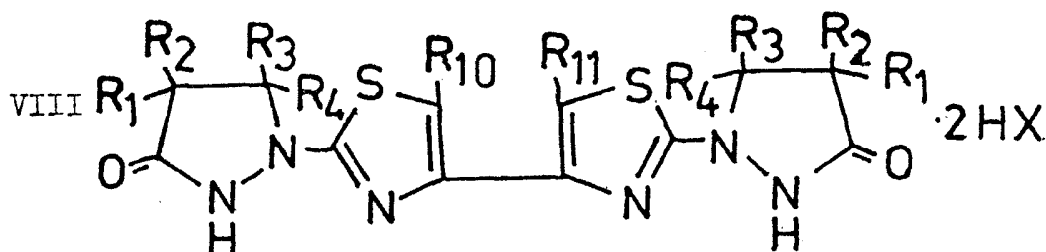
wobei R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Heterocyclyl; R_1 , R_3 Teile eines ankondensierten aliphatischen oder heteroaliphatischen Ringes; R_1 , R_2 oder

R_3, R_4 Teile einer Spirostruktur; R_5, R_6 Teile eines ankondensierten aliphatischen, hydroaromatischen oder heterocyclischen Ringes und X Chlor, Brom oder Iod sein kann, durch Erwärmen in einer organischen Carbonsäure wie Essigsäure, Propionsäure oder Butansäure, vorzugsweise bei Temperaturen von 105°C bis 135°C und Reaktionszeiten von 5 bis 70 Minuten, umgesetzt werden. Die den Verbindungen von der Formel VI entsprechenden freien Basen werden durch Neutralisation, z. B. mit Natrium- oder Kaliumcarbonat hergestellt;

2. Thiocarbamoyl-pyrazolidone von der Formel I mit Halogen-carbonylverbindungen von der Formel VII



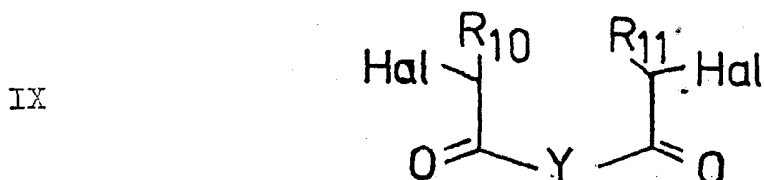
wobei Hal Chlor, Brom oder Iod und R_{10}, R_{11} Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder brückenbildende Gruppen zwischen den halogentragenden Kohlenstoffatomen sein können, zu dimeren Thiazolyl-pyrazolidon-salzen von der Formel VIII



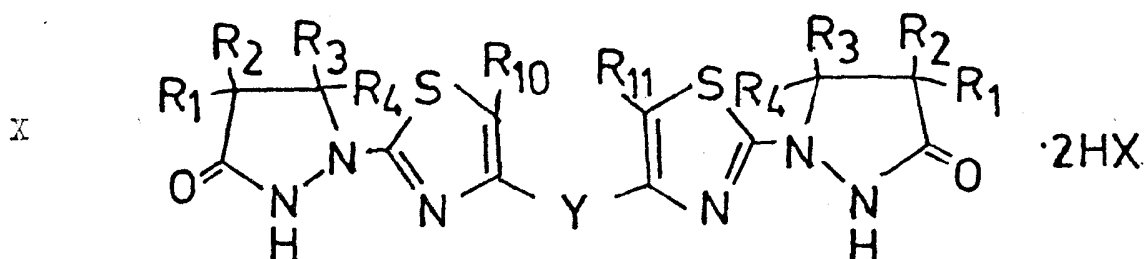
wobei R_1, R_2, R_3, R_4 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Heteroaryl; R_1, R_3 Teile eines ankondensierten aliphatischen oder heteroaliphatischen Ringes und R_1, R_2 oder R_3, R_4 Teile einer Spirostruktur; R_{10}, R_{11} Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder brückenbildende Gruppen zwischen den Positionen 5 und 5' der beiden Thiazolringe und X Chlor, Brom oder Iod sein kann, durch Erwärmen in einer organischen Carbonsäure wie Essigsäure, Propionsäure oder Butansäure, vorzugsweise bei Temperaturen von 120°C bis 140°C und Reaktionszeiten von 20 bis 90 Minuten, umgesetzt werden.

Die den Verbindungen von der Formel VIII entsprechenden freien Basen werden durch Neutralisation, z. B. mit Natrium- oder Kaliumcarbonat hergestellt;

3. Thiocarbanoyl-pyrazolidone von der Formel I mit Halogen-carbonylverbindungen von der Formel IX



wobei Hal Chlor, Brom oder Iod; R_{10} , R_{11} Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder brückenbildende Gruppen zwischen den halogentragenden Kohlenstoffatomen; Y eine zweiwertige Gruppe wie eine unsubstituierte oder substituierte Methylen-, 1,2-Ethylen-, 1,3-Propylen-, ortho-, meta- oder para-Phenylen- oder eine 2,5-Thienylen-gruppe sein kann, zu verbrückt-dimeren Thiazolyl-pyrazolidon-salzen von der Formel X



wobei R_1 , R_2 , R_3 , R_4 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Heterocyclyl; R_1 , R_3 Teile eines ankondensierten aliphatischen oder heteroaliphatischen Ringes; R_1 , R_2 oder R_3 , R_4 Teile einer Spirostruktur; R_{10} , R_{11} Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder brückenbildende Gruppen zwischen den Positionen 5 und 5' der beiden Thiazolringe; Y eine zweiwertige Gruppe wie eine unsubstituierte oder substituierte Methylen-, 1,2-Ethylen-, 1,3-Propylen-, ortho-, meta- oder para-Phenylen-, oder eine 2,5-Thienylen-gruppe und Hal Chlor, Brom oder Iod sein kann, durch Erwärmen in einer organischen Carbonsäure wie Essigsäure, Propionsäure oder Butansäure, vorzugsweise bei Temperaturen von 120 °C bis 140 °C

R_4 Teile einer Spirostruktur; R_{12} , R_{13} Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl oder Teile einer die Positionen 4 und 5 im Thiazolring verbindenden Brücke wie Tri- oder Tetramethylen; HX eine Säure wie Halogenwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder Perchlorsäure sein kann, in der Weise umgesetzt werden, daß die Verbindungen der Formeln XI und XII in Wasser zuerst in Gegenwart einer Base, vorzugsweise Natron- oder Kalilauge, und dann durch Zugabe der Säure HX zur Reaktion gebracht werden.

Die den Verbindungen von der Formel XIII entsprechenden freien Basen werden durch Neutralisation, z. B. mit Natrium- oder Kaliumcarbonat hergestellt.