



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1593 38

Int.Cl.³

3(51) C 07 D277/30

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2211 46

(22) 16.05.80

(44) 02.03.83

(71) WILHELM-PIECK-UNIVERSITAET ROSTOCK, ROSTOCK 1; DD;

(72) PESEKE, KLAUS, DR.SC.NAT., DD; CASTANEDO CANCIO, NILO, DIPL.-CHEM., CU; BOHN, INGE, DD;
FOX, EDITH; DD;

(73) siehe (72)

(74) WILHELM-PIECK-UNIVERSITAET ROSTOCK, BFSR, DIREKT. F. FORSCHG., 2500 ROSTOCK 1,
UNIVERSITAETSPLATZ 1

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON THIAZOLINDERIVATEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Thiazolinderivaten. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 3-Aryl- bzw. 3-Aryl-4-carbalkoxy- Δ^4 -thiazolin-cyanessigsäureestern zu entwickeln. Die Thiazolinderivate der allgemeinen Formel III, in der R für einen Alkylrest, R¹ für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl- oder halogensubstituierten Phenylrest und R² für ein Wasserstoffatom oder eine Carbalkoxygruppe stehen, können durch Umsetzung der Ammoniumsalze der substituierten Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel I, in der R und R¹ wie oben definiert sind, mit Carbonylverbindungen oder deren Derivaten der allgemeinen Formel II, in der X für ein Halogenatom und Y für ein Sauerstoffatom oder zwei Alkoxygruppen stehen und R² die obige Bedeutung besitzt, hergestellt werden. Diese Thiazolinderivate können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Formeln I, II, III

Verfahren zur Herstellung von Thiazolinderivaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Aryl- bzw. 3-Aryl-4-carbalkoxy- Δ^4 -thiazolin-cyanessigsäureestern.

Diese Thiazolinderivate können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

3-Aryl- bzw. 3-Aryl-4-carbalkoxy- Δ^4 -thiazolin-cyanessigsäureester sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 3-Aryl- bzw. 3-Aryl-4-carbalkoxy- Δ^4 -thiazolin-cyanessigsäureestern zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Thiazolinderivate der allgemeinen Formel III, in der R für einen Alkylrest, R¹ für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl- oder halogensubstituierten Phenylrest und R² für ein Wasserstoffatom oder eine Carbalkoxygruppe stehen, können durch Umsetzung der Ammoniumsalze der substituierten Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel I, in der R und R¹ wie oben definiert sind, mit

- Carbonylverbindungen oder deren Derivaten der allgemeinen Formel II, in der X für ein Halogenatom und Y für ein Sauerstoffatom oder zwei Alkoxygruppen stehen und R² die obige Bedeutung besitzt, hergestellt werden.
- 5 Die Umsetzungen werden in einem organischen Lösungsmittel, vorwiegend in Alkoholen, vorgenommen. Die Reaktionen werden in Gegenwart von Mineralsäuren durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen bei den Siedepunkten der verwendeten Lösungsmittel. Die Reaktions-
- 10 zeiten betragen 20 Minuten bis zu 2 Stunden. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischungen kristallisieren die Verbindungen III aus. Sie werden abfiltriert und mit reichlich Wasser gewaschen. Eine weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus organischen Lösungsmitteln.
- 15

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

- 3-(p-Methoxy-phenyl)- Δ^4 -thiazolin-2-yliden-cyanessigsäure-ethylester
- 20 0,01 Mol p-Anisidinium-[1-(p-anisidino)-2-cyano-2-ethoxycarbonyl-ethylenththiolat], 0,01 Mol α -Bromacetaldehyd-diethyl-acetal und 0,3 ml konzentrierte Schwefelsäure werden in 25 ml Ethanol 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Man läßt auf 15°C abkühlen, filtriert ab, wäscht den Niederschlag mit Wasser und kristallisiert ihn aus Ethanol um.
- 25 Ausbeute: 35% d.Th. Schmelzpunkt: 165-166°C

Ausführungsbeispiel 2

- 4-Carbethoxy-3-(p-methoxy-phenyl)- Δ^4 -thiazolin-2-yliden-cyanessigsäure-ethylester
- 30 0,01 Mol p-Anisidinium-[1-(p-anisidino)-2-cyano-2-ethoxycarbonyl-ethylendithiolat] und 0,01 Mol Brom-

221146

brenztraubensäure-ethylester werden in der Hitze in
30 ml Ethanol gelöst. Man fügt 10 Tropfen konzentrierte
Schwefelsäure hinzu und erhitzt die Mischung 45 Minuten
unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen auf 0°C wird abfil-
triert, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus
5 Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 32% d.Th.

Schmelzpunkt: 156-158°C

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Thiazolinderivaten der
allgemeinen Formel III, in der R für einen Alkylrest,
R¹ für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl- oder halo-
5 gensubstituierten Phenylrest und R² für ein Wasserstoff-
atom oder eine Carbalkoxygruppe stehen, gekennzeichnet
dadurch, daß Ammoniumsalze der substituierten Cyanessig-
säureester der allgemeinen Formel I, in der R und R¹
wie oben definiert sind, mit Carbonylverbindungen oder
10 deren Derivaten der allgemeinen Formel II, in der X für
ein Halogenatom und Y für ein Sauerstoffatom oder zwei
Alkoxygruppen stehen und R² die obige Bedeutung besitzt,
umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

