(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) **209 824**

Int.Cl.[3] 3(51) **C 07 D277/34**

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2433 170 (22) 17.09.82 (44) 23.05.84

(71) WILHELM-PIECK-UNIVERSITAET ROSTOCK;DD;
(72) TELLER, JOACHIM,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
KIBBEL, HANS U.,PROF. DR. RER. NAT. HABIL. DIPL.-CHEM.;DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 4-ALKOXY-5-OXO-THIAZOLINEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4-Alkoxy-5-oxo-thiazolinen der Formel, die durch Umsetzung von 5-Oxo-4-thioxo-thiazolidinen mit Alkylcyanid und Brom in niederen Alkoholen gewonnen werden. Ziel der Erfindung ist es, ein präparativ einfaches Syntheseverfahren für die Titelverbindungen zu finden, die als Zwischenprodukte für Folgesynthesen Bedeutung besitzen. Formel

240011 0

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von 4-Alkoxy-5-oxo-thiazolinen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4-Alkoxy-5-oxo-thiazolinen, die als Zwischenprodukte für organische Synthesen von Bedeutung sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren zur Herstellung von 4-Alkoxy-5-oxo-thiazolinen sind bisher nicht beschrieben worden.

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

Bei den nach dem den Gegenstand der Erfindung bildenden Verfahren herstellbaren Verbindungen handelt es sich um 4-Alkoxy-5-oxo-thiazoline der allgemeinen Formel I, in der R für niedere Alkylgruppen und, wenn n gleich 0 ist, X und Y für Alkylgruppen, bzw. wenn n von 0 verschieden ist, X und Y jeweils für eine Methylengruppe stehen.
Die erfindungsgemäßen 4-Alkoxy-5-oxo-thiazoline der allgemeinen Formel I werden durch Umsetzung von 5-Oxo-4-thioxo-thiazolidinen der allgemeinen Formel II, in der, wenn n gleich 0 ist, X und Y für Alkylgruppen, bzw. wenn n verschieden von 0 ist, X und Y jeweils für eine Methylengrup-

17.SEP.1982 * 035597

pe stehen, mit berechneten oder bis zu 100 % überschüssigen Mengen Alkalicyanid und Brom bei Temperaturen zwischen 0°C und Raumtemperatur in kaliumbromidgesättigten Alkoholen der allgemeinen Formel ROH, in der R für eine niedere Alkylgruppe steht, hergestellt.
Die 4-Alkoxy-5-oxo-thiazoline der allgemeinen Formel I werden in guten bis sehr guten Ausbeuten als farblose, kristalline Substanzen gewonnen.
Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß 4-Alkoxy-5-oxo-thiazoline der allgemeinen Formel I durch Einsatz der leicht zugänglichen 5-Oxo-4-thioxo-thiazolidine der allgemeinen Formel II (protolysierte Cyclisierungsprodukte aus Cyanodithioformiat und Ketonen) in präparativ einfacher Weise herstellbar sind.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an Hand der nachfolgenden Beispiele und der Daten der Tabelle näher erläutert werden, ohne darauf beschränkt zu sein.
0,01 mol des betreffenden 5-Oxo-4-thioxo-thiazolidins wird in 30 ml KBr-gesättigtem Alkohol weitgehend gelöst und mit 0,04 mol Natriumcyanid (1,96g) versetzt. Zunächst wird das Reaktionsgemisch 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann wird bei 0-5°C 0,02 mol Brom (3,2g) zugetropft und weitere 10 Minuten gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert und das Filtrat auf Eiswasser gegossen. Das Rohprodukt kristallisiert entweder aus und kann abfiltriert werden oder es wird mit Chloroform extrahiert, der Extrakt mit 10%-iger Natriumcarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Rohprodukte werden durch Umkristallisieren aus Kohlenwasserstoffen des Siedebereiches 50-80°C unter Zusatz von Aktivkohle gereinigt.
4-Alkoxy-5-oxo-thiazoline liegen in Form farbloser Nadeln vor.

Tabelle

I	n	X	Y	R	Ausbeute (%)	F (°C)
a	0	CH_3	CH_3	CH_3	60	57-59
b	3	CH_2	CH_2	CH_3	65	86-88
c	3	CH_2	CH_2	C_2H_5	40	46-48

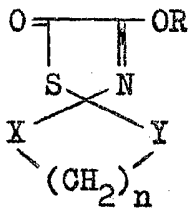
Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von 4-Alkoxy-5-oxo-thiazolinen der allgemeinen Formel I, in der, wenn n gleich 0 ist, X und Y eine niedere Alkylgruppe, bzw. wenn n von 0 verschieden ist, X und Y je eine Methylengruppe und R einen niederen Alkylrest bedeuten, gekennzeichnet dadurch, daß 5-Oxo-4-thioxo-thiazolidine der allgemeinen Formel II, in der X, Y, R sowie n die obige Bedeutung besitzen, mit Alkalicyaniden und Brom bei Temperaturen zwischen 0°C und Raumtemperatur in kaliumbromidgesättigten Alkoholen der allgemeinen Formel ROH, in der R obige Bedeutung besitzt, umgesetzt werden.

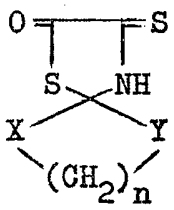
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Alkalicyanid Natriumcyanid eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Alkalicyanid und Brom in 100%-igem Überschuß angewendet werden.

Hierzu 1 Seite Formeln



I



II