



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1589 01

Int.Cl.³

3(51) C 07 D277/36

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2295 666

(22) 29.04.81

(44) 09.02.83

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

(72) KIBBEL, HANS-ULRICH, PROF. DR. RER. NAT. HABIL.;TELLER, JOACHIM, DIPL.-CHEM.;DD;

(73) siehe (72)

(74) WILHELM-PIECK-UNI., DIREKT. F. FORSCH./BFSR, 2500 ROSTOCK, SCHWAANSCHER STR. 2

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DIALKALISALZEN DER 2-ARYL-4,5-DI-MERCAPTOTHIAZOLE

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dialkalisalzen der 2-Aryl-4,5-dimercapto-thiazole der allgemeinen Formel, die durch Umsetzung von Alkalicyanodithioformiaten mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart molarer Mengen eines sekundären Amins gewonnen werden. Ziel der Erfindung ist es, ein präparativ einfaches Syntheseverfahren für die Titelverbindungen zu finden, die als Zwischenprodukte für Folgesynthesen von Bedeutung sind. Formel

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Dialkalisalzen der 2-Aryl-4,5-dimercapto-thiazole

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dialkalisalzen der 2-Aryl-4,5-dimercapto-thiazole, die als Zwischenprodukte für organische Synthesen, u.a. für die Darstellung neuartiger Heterocyclen sowie für die Darstellung von Koordinationsverbindungen von Bedeutung sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren zur Herstellung von 4,5-Dimercapto-thiazolen sind bisher nicht bekannt geworden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung der Titelverbindungen aus technisch 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 Dialka-

lialsalze der 2-Aryl-4,5-dimercapto-thiazole der allgemeinen Formel I, in der R für einen aromatischen Rest, der gegebenenfalls einfach oder mehrfach in verschiedenen Positionen substituiert sein kann, beispielsweise durch niedere Alkoxy- oder Alkylgruppen, Halogenatome oder durch eine Nitrogruppe und M für ein Alkalimetall steht. Die erfindungsgemäßen Dialkalisalze der 2-Aryl-4,5-dimercapto-thiazole der allgemeinen Formel I werden durch Umsetzung von Cyanodithioformiaten der allgemeinen Formel II, in der M für ein Alkalimetall steht, vorzugsweise des mit drei Molekülen N,N-Dimethylformamid kristallisierenden Natriumcyanodithioformiat mit Aldehyden der allgemeinen Formel $RCHO$, in der R die obige Bedeutung besitzt, in Gegenwart molarer Mengen eines sekundären Amins, vorzugsweise wird Piperidin eingesetzt, hergestellt. Es hat sich als günstig erwiesen, die Herstellung der Titelverbindungen in gereinigtem Chloroform bei Raumtemperatur vorzunehmen. Die Dialkalisalze der 2-Aryl-4,5-dimercapto-thiazole der allgemeinen Formel I werden in guten Ausbeuten als hellgelbe, feinkristalline Substanzen gewonnen. Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß Dialkalisalze der 2-Aryl-4,5-dimercapto-thiazole der allgemeinen Formel I durch Einsatz der leicht zugängigen Alkalicyanodithioformiate der allgemeinen Formel II auf unkomplizierte Weise erstmalig herstellbar sind.

Ausführungsbeispiel

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

0,1 mol Natriumcyanodithioformiat ($NaSC(S)CN \cdot 3DMF$) werden in 100 ml gereinigtem Chloroform nacheinander mit 0,05 - 0,1 mol Aldehyd und 0,1 mol Piperidin versetzt und 6 - 8 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Die hellgelben Rohprodukte werden abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Sie können ohne weitere Reinigungsoperationen für Folgesynthesen einge-

setzt werden.

Die Rohprodukte zersetzen sich, ohne zu schmelzen, wenn sie erhitzt werden.

Tabelle

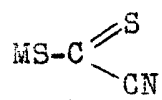
R	Ausbeute in %) ⁺
C_6H_5	50
4- CH_3 - C_6H_4	60
4- CH_3O - C_6H_4	70
4- Cl - C_6H_4	25
4- NO_2 - C_6H_4	65

)⁺: bezogen auf 0,05 mol Aldehyd

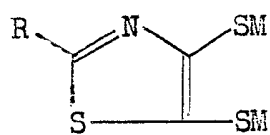
Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Dialkalisalzen der 2-Aryl-4,5-dimercapto-thiazole der allgemeinen Formel I, in der R für einen aromatischen Rest, der gegebenenfalls einfach oder mehrfach in verschiedenen Positionen substituiert sein kann, beispielsweise durch niedere Alkoxy- oder Alkylgruppen, Halogenatome oder durch eine Nitrogruppe und M für ein Alkalimetall steht, gekennzeichnet dadurch, daß Alkalicyanodithioformiate der allgemeinen Formel II, in der M die obige Bedeutung besitzt, mit Aldehyden der allgemeinen Formel RCHO, in der R die obige Bedeutung besitzt, in Gegenwart molarer Mengen eines sekundären Amins bei Raumtemperatur umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsmittel gereinigtes Chloroform eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß als Alkalicyanodithioformiat das mit drei Mol N,N-Dimethylformamid kristallisierende Natriumcyanodithioformiat eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß als sekundäres Amin Piperidin eingesetzt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung



II



I