



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1593 36

Int.Cl.³ 3(51) C 07 D277/10

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2200 70 (22) 31.03.80 (44) 02.03.83

- (71) WILHELM-PIECK-UNIVERSITAET ROSTOCK, ROSTOCK 1;DD;
(72) PESEKE, KLAUS, DR.SC., DD; CASTANEDO CANCIO, NILO, DIPL.-CHEM., CU
(73) siehe (72)
(74) WILHELM-PIECK-UNIVERSITAET ROSTOCK, BFSR, DIREKT. F. FORSCHG., 2500 ROSTOCK 1, SCHWAANSCHER STR. 2

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CYANESSIGSAEUREESTERN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cyanessigsäureestern. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 3-Aryl-4-styryl- Δ^4 -thiazolin-2-ylidencyanessigsäureestern zu entwickeln. Die Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkylrest und R¹ für einen gegebenenfalls alkyl-, alkoxy- oder halogensubstituierten Phenylrest stehen, können durch Umsetzung von 1,3,4-Tribrom-4-phenyl-butan-2-onen mit Ammoniumsalzen der allgemeinen Formel I, in der R und R¹ wie oben definiert sind, hergestellt werden. Diese Cyanessigsäureester können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere geeignet zur Herstellung weiterer Thiazolinderivate.

Verfahren zur Herstellung von Cyanessigsäureestern

Anwendungsgebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Aryl-4-styryl- Δ^4 -thiazolin-2-yliden-cyanessigsäureestern. Diese Cyanessigsäureester können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere geeignet zur Herstellung weiterer Thiazolinderivate.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

10 3-Aryl-4-styryl- Δ^4 -thiazolin-2-yliden-cyanessigsäureester sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung dieser Cyanessigsäureester zu entwickeln.

15

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkylrest und R¹ für einen gegebenenfalls alkyl-, alkoxy- oder halogensubstituierten Phenylrest stehen, können durch Umsetzung von 1,3,4-Tribrom-4-phenyl-butan-2-on mit Ammoniumsalzen der allgemeinen Formel I, in der R und R¹ wie oben definiert sind, hergestellt werden.

20

Die Umsetzungen werden in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel, vorzugsweise in Dimethylformamid, in Gegenwart einer Base, vorzugsweise Kaliumcarbonat, durchgeführt. Es ist zweckmäßig, die Reaktionsmischungen zu rühren. Die Reaktionstemperaturen betragen 10 bis 30°C, die Reaktionszeiten in Abhängigkeit von den Reaktionstemperaturen 2 bis 8 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung unter Rühren mit verdünnter Salzsäure versetzt. Dabei fallen die Rohprodukte II aus. Sie werden nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser durch Umkristallisieren aus Alkoholen weiter gereinigt.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

15 3-(p-Methoxy-phenyl)-4-styryl- Δ^4 -thiazolin-2-ylidencyanessigsäure-ethylester

0,01 mol 1,3,4-Tribrom-4-phenyl-butan-2-on werden in 25 ml absolutem Dimethylformamid gelöst. Unter Rühren versetzt man tropfenweise mit einer Lösung von 0,01 mol p-Anisidinium-[1-(p-anisidino)-2-cyano-2-ethoxycarbonyl-ethylthiolat] in 10 ml absolutem Dimethylformamid. Anschließend wird 1 g trockenes Kaliumcarbonat hinzugefügt. Nach weiterem vierstündigem Rühren versetzt man mit 200 ml verdünnter Salzsäure, filtriert den gebildeten Niederschlag ab, wäscht diesen mehrmals mit Wasser und kristallisiert ihn aus Methanol um.

Ausbeute: 43% d.Th.

Schmelzpunkt: ab 180°C Zersetzung

Ausführungsbeispiel 2

30 3-(p-Chlor-phenyl)-4-styryl- Δ^4 -thiazolin-2-ylidencyanessigsäure-ethylester

0,01 mol 1,3,4-Tribrom-2-phenyl-butan-2-on

p-Chloranilinium-[1-(p-chlor-phenyl)-2-cyan-2-ethoxy-carbonyl-ethylthiolat] und 1 g Kaliumcarbonat werden umgesetzt, wie zuvor beschrieben.

Ausbeute: 40% d.Th.

Schmelzpunkt: ab 195⁰C Zer-
setzung

Erfindungsansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Cyanessigsäureestern der allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkylrest und R¹ für einen gegebenenfalls alkyl-, alkoxy- oder halogensubstituierten Phenylrest stehen, gekennzeichnet dadurch, daß Ammoniumsalze der allgemeinen Formel I, in der R und R¹ wie oben definiert sind, mit 1,3,4-Tribrom-4-phenyl-butan-2-on umgesetzt werden.
- 10 2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzungen in Gegenwart von Kaliumcarbonat durchgeführt werden.

Hierzu 1 Seite Zeichnung.

