

PATENTCHRIFT 149 517

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 149 517 (44) 15.07.81 Int. Cl.³ 3(51) C 07 D 231/14
C 07 D 231/38
(21) WP C 07 D / 219 772 (22) 20.03.80

(71) siehe (72)

(72) Kreuzmann, Jupp, Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.; Jakubowski,
Sabine, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Direktorat für Forschung,
Büro für Schutzrechte, 2500 Rostock 1, Schwaansche Straße 2

(54) Verfahren zur Herstellung von 5-Amino-pyrazolen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten 5-Amino-pyrazolen der Formel I. Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zu finden und zugleich Zwischenprodukte für Folgesynthesen bereitzustellen. Das Wesen der Erfindung besteht in der Umsetzung von Alkoxyacrylsäurederivaten mit Carbamid- bzw. Dithiocarbazidsäureestern. - Formel I -

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von 5-Amino-pyrazolen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten 5-Amino-pyrazolen. 5-Amino-pyrazole können als Ausgangsprodukte für die Synthese einer Reihe von weiteren Verbindungen eingesetzt werden. Die biologische Wirksamkeit von Pyrazolderivaten ist seit langem bekannt. Amino-pyrazole sind als Kupplungskomponenten für Farbstoffe geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die erfindungsgemäßen 5-Amino-4-(cyan- bzw. carbalkoxy)-pyrazol-1-carbon- bzw. dithiocarbonsäureester sind bisher nicht bekannt.

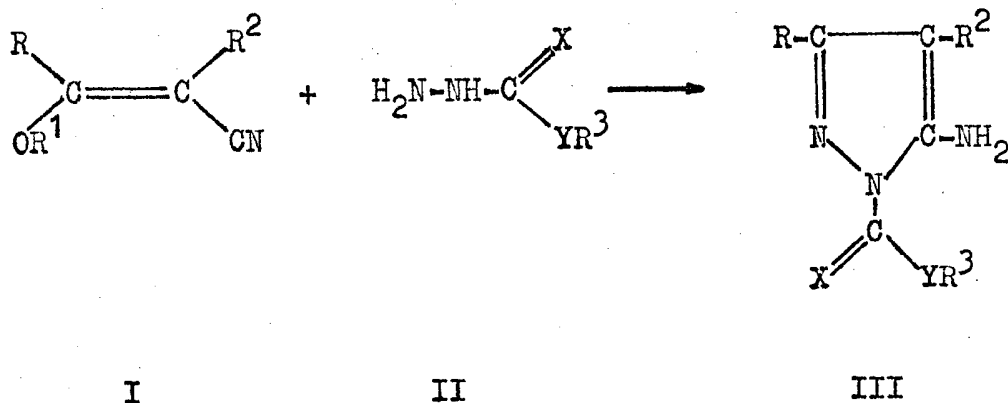
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist das Auffinden eines geeigneten Verfahrens zur Herstellung von bisher nicht bekannten 5-Amino-4-(cyan- bzw. carbalkoxy)-pyrazol-1-carbon- oder dithiocarbonsäureestern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß die substituierten 5-Amino-pyrazole der allgemeinen Formel III, in der R für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, R^2 für eine Cyanogruppe oder einen Carbalkoxyrest und R^3 für einen Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylrest, der gegebenenfalls substituiert sein kann, steht,

und X und Y Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, durch Umsetzung von substituierten Alkoxy-methylenverbindungen der allgemeinen Formel I, in der R und R² wie oben definiert sind und R¹ für einen Alkylrest steht, mit Carbazidsäurederivaten der allgemeinen Formel II, in der R³ wie oben definiert ist, erhalten werden.



Die Reaktion wird in protischen oder aprotischen Lösungsmitteln, vorzugsweise in Ethanol, bei Temperaturen von 15° C bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels durchgeführt. Die Reaktionszeit beträgt in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur 2 bis 24 Stunden. Die 5-Amino-pyrazole fallen teilweise aus der Reaktionslösung aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird aus einem polaren Lösungsmittel umkristallisiert.

Der Vorteil der Erfindung ist die Synthese chemisch und biologisch interessanter Verbindungen aus technisch leicht zugänglichen Ausgangsstoffen.

Die Erfindung wird durch folgende Ausführungsbeispiele erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

Ausführungsbeispiel

1. 5-Amino-4-cyan-3-methyl-pyrazol-1-dithiocarbonsäuremethylester

0,05 mol 2-Cyan-3-ethoxy-3-methyl-acrylsäurenitril und 0,05 mol

Dithiocarbazidsäuremethylester werden in 100 ml Ethanol suspendiert und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Vom Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol ist die Substanz analysenrein.

Schmp.: 210-212° C

Ausbeute: 72 %

2. 5-Amino-4-carbethoxy-pyrazol-1-dithiocarbonsäuremethylester

Man fügt zu einer Suspension von 0,02 mol 2-Cyan-3-ethoxy-acrylsäureethylester in 50 ml Ethanol eine Lösung von 0,02 mol Dithiocarbazidsäuremethylester in 50 ml Ethanol. Man erwärmt auf 40°C und läßt 6 Stunden rühren. Der 5-Amino-4-carbethoxy-pyrazol-1-dithiocarbonsäuremethylester fällt während der Reaktion aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird aus Ethanol umkristallisiert.

Schmp.: 117° C

Ausbeute: 94 %

3. 5-Amino-4-cyan-3-methyl-pyrazol-1-dithiocarbonsäurebenzylester

Eine Lösung von 0,03 mol Dithiocarbazidsäurebenzylester in 40 ml Methanol wird zu einer Aufschlämmung von 0,03 mol 2-Cyan-3-ethoxy-3-methyl-acrylsäurenitril in 30 ml Methanol getropft. Unter leichtem Erwärmen wird 5 Stunden gerührt. Vom ausgefallenen Reaktionsprodukt wird abgesaugt und die Reaktionslösung nochmals 10 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Reaktionsprodukt mit Methanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Schmp.: 199-201°C

Ausbeute: 63 %

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von substituierten 5-Amino-pyrazolen der allgemeinen Formel III, in der R für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, R^2 für eine Cyanogruppe oder einen Carbalkoxyrest und R^3 für einen Alkyl-, Aalkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylrest, der gegebenenfalls substituiert sein kann, stehen, und X und Y Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, gekennzeichnet dadurch, daß Alkoxymethylenverbindungen der allgemeinen Formel I, in der R^1 für einen Alkylrest und R und R^2 wie oben definiert sind, steht, mit Carbazidsäureestern der allgemeinen Formel II, in denen X, Y, R^3 wie oben definiert ist, umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1., gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung in einem polaren oder unpolaren Lösungsmittel bei Temperaturen von 15° C bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels durchgeführt werden.