



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **243 027 A1**4(51) C 07 D 277/36
C 07 D 417/12**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 283 268 2

(22) 26.11.85

(44) 18.02.87

(71) Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, 2500 Rostock, Schwaansche Straße 2, DD

(72) Teller, Joachim, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Lepczyk, Ronald, Dipl.-Päd.; Dehne, Heinz, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Hansen, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von Bis(4-aryl-thiazol-2-yl)sulfiden**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bis(4-aryl-thiazol-2-yl)sulfiden, die durch Umsetzung von α -Thiocyanato-acetophenonen mit 5-Amino-1,2,4-dithiazolin-3-thion (Xanthanwasserstoff) gewonnen werden. Ziel der Erfindung ist es, ein präparativ unkompliziertes Syntheseverfahren für die Titelverbindungen zu finden, die als Zwischenprodukte für die Herstellung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie von Pharmaka Bedeutung besitzen können.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Bis(4-aryl-thiazol-2-yl)sulfiden der allgemeinen Formel I, in der R für ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- bzw. Alkoxygruppe mit C₁- bis C₆-Gerüst, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe steht und n Werte zwischen 1 und 5 einnehmen kann, **gekennzeichnet dadurch**, daß α -Thiocyanato-acetophenone der allgemeinen Formel II, in der R und n die vorstehende Bedeutung besitzen, mit 5-Amino-1,2,4-dithiazolin-3-thion (Xanthanwasserstoff) durch Erhitzen in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Mineralsäuren im Temperaturbereich zwischen 40°C und dem jeweiligen Siedepunkt des betreffenden Gemisches umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Gemische aus niederen Alkoholen und konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in Volumenverhältnissen zwischen 20:1 bis 5:1 verwendet werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bis(4-aryl-thiazol-2-yl)sulfiden, die als Zwischenprodukte für die Herstellung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie von Pharmaka Bedeutung besitzen können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bis(4-aryl-thiazol-2-yl)sulfide wurden bereits durch Umsetzung von ν -Thiocyanato-acetophenonen mit Carbonsäurethioamiden hergestellt (DD WP 159428). Sie sind auch ausgehend von ν -Thiocyanato-acetophenonen durch Einwirkung von Tetraphosphordecasulfid in aromatischen Lösungsmitteln (DD WP 222019) bzw. durch Reaktion mit Thioharnstoffen in Chlorwasserstoffsäure/1,4-Dioxan-Gemischen (DD WP 224034) zugänglich.

Die Nachteile des erstgenannten Verfahrens bestehen darin, daß zum einen nur Ausbeuten um 50% erzielt werden und zum anderen der Einsatz von Carbonsäurethioamiden zur formalen Einführung der Sulfidsequenz bezüglich des syntheseschemischen Aufwands uneffektiv ist. Die weiter angeführten Verfahren gestatten zwar die Herstellung der Titelverbindungen in sehr guten Ausbeuten, sind aber auf die Verwendung von aromatischen Kohlenwasserstoffen und/oder Phenolethern als Lösungsmittel angewiesen (DD WP 222019) bzw. gestatten keine breite Substituentenvariation (DD WP 224034).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung der Titelverbindungen in hohen Ausbeuten aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen auf verfahrenstechnisch unkomplizierte, leicht zu realisierende Weise zu finden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bis(4-aryl-thiazol-2-yl)sulfiden der allgemeinen Formel I, in der R für ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- bzw. Alkoxygruppe mit C₁- bis C₆-Gerüst, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe steht und n Werte zwischen 1 und 5 einnehmen kann.

Die erfindungsgemäßen Bis(4-aryl-thiazol-2-yl)sulfide der allgemeinen Formel I werden durch Umsetzung von α -Thiocyanato-acetophenonen der allgemeinen Formel II, in der R und n die vorstehend beschriebene Bedeutung zukommt, mit 5-Amino-1,2,4-dithiazolin-3-thion (Xanthanwasserstoff) hergestellt. Es hat sich als günstig erwiesen, die Herstellung der Titelverbindungen durch Erhitzen der Reaktionspartner in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise niederen Alkoholen, und Mineralsäuren, z. B. konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, im Volumenverhältnis 20:1 bis 5:1 bei Temperaturen zwischen 40°C und der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels vorzunehmen.

Die erfindungsgemäßen Bis(4-aryl-thiazol-2-yl)sulfide der allgemeinen Formel I werden durch Filtration des Reaktionsgemisches als kristalline Substanzen gewonnen.

Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß Bis(4-aryl-thiazol-2-yl)sulfide der allgemeinen Formel I durch Einsatz der leicht zugänglichen α -Thiocyanato-acetophenone der allgemeinen Formel II unter Verwendung von 5-Amino-1,2,4-dithiazolin-3-thion (Xanthanwasserstoff), das durch Hydrolyse von anorganischen Thiocyanaten unter sauren Bedingungen verfügbar ist, auf präparativ unkomplizierte Weise in sehr guten Ausbeuten herstellbar sind.

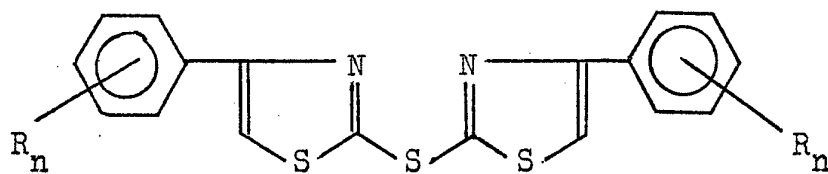
Ausführungsbeispiel

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

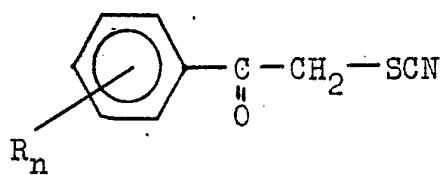
0,04 mol des betreffenden α -Thiocyanato-acetophenons und 0,04 mol Xanthanwasserstoff werden in 40 ml Ethanol und 4 ml konzentrierter Chlorwasserstoffsäure drei Stunden unter Rückflußbedingungen erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird das Rohprodukt abfiltriert und kann aus Ethanol-Aceton- bzw. Ethanol-Benzen-Gemischen umkristallisiert werden.

Tabelle: Bis(4-aryl-thiazol-2-yl)sulfide

R _n	Ausbeute (%)	Smp. (°C)
H	85	141-142
4-Br	90	223-224
4-Cl	92	131-132
3,4-Cl ₂	92	194-196
4-CH ₃	80	136-137
2,4-(CH ₃) ₂	90	156-157
4-C ₂ H ₅	88	193-194
4-(CH ₃) ₂ CH	85	129-130
4-CH ₃ O	90	165-166
4-NO ₂	86	247-248



I



II