



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 205 164

Int.Cl.³ 3(51) C 07 D417/06
C 07 D407/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2400 105

(22) 20.05.82

(44) 21.12.83

(71) WILHELM-PIECK-UNIVERSITÄT ROSTOCK;DD;

(72) PESEKE, KLAUS, DOZ. DR. SC.; DD; RODRIGUEZ PALACIO, ROSA, PROF. DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM., CU
MUÑOZ BERNAL, EMMA, DIPL.-CHEM.; CU;

(73) siehe (72)

(74) W.-PIECK-UNIVERSITÄT DIREK. F. FORSCHUNG BFSR 2500 ROSTOCK 1 SCHWAANSCHER STR. 2

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FURFURYLTHIAZOLINYLIDENCYANESSIGSÄUREESTERN

(57) Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 4-Aryl-3-furfuryl- Δ^4 -thiazolin-2-yliden-cyanessigsäureestern zu entwickeln. Die Furfurylthiazolinylidencyanessigsäureester der allgemeinen Formel III, in der R einen Alkylrest und R¹ für ein Wasserstoff-, ein Halogenatom, eine Alkyl-, Alkoxy- oder Nitrogruppe stehen, können durch Umsetzung der Furfurylamino-mercapto-methylencyanessigsäureester der allgemeinen Formel I, in der R wie oben definiert ist, mit Phenacylhalogeniden der allgemeinen Formel II, in der R¹ die obige Bedeutung besitzt und X für ein Halogenatom steht, hergestellt werden. Diese Furfurylthiazolinylidencyanessigsäureester können als Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie eignen sich insbesondere zur Darstellung weiterer heterocyclischer Verbindungen.

Verfahren zur Herstellung von Furfurylthiazolinylden-
cyanessigsäureestern

Anwendungsgebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
4-Aryl-3-furfuryl- Δ^4 -thiazolin-2-yliden-cyanessigsäure-
estern.

Diese Furfurylthiazolinyldencyanessigsäureester können
als Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet wer-
den. Sie eignen sich insbesondere zur Darstellung weiterer
10 heterocyclischer Verbindungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

4-Aryl-3-furfuryl- Δ^4 -thiazolin-2-yliden-cyanessigsäure-
ester sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

15 Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstel-
lung dieser 4-Aryl-3-furfuryl- Δ^4 -thiazolin-2-yliden-
cyanessigsäureester zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

20 Die Furfurylthiazolinyldencyanessigsäureester der allge-
meinen Formel III, in der R für einen Alkylrest und R¹
für ein Wasserstoff-, ein Halogenatom, eine Alkyl-, Alk-
oxy- oder Nitrogruppe stehen, können durch Umsetzung der
Furfurylamino-mercapto-methylencyanessigsäureester der all-

- gemeinen Formel I, in der R wie oben definiert ist, mit Phenacylhalogeniden der allgemeinen Formel II, in der R¹ die obige Bedeutung besitzt und X für ein Halogenatom steht, hergestellt werden.
- 5 Die Umsetzungen werden in einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise in Alkoholen, vorgenommen. Es ist notwendig, die Reaktionen in Gegenwart von Basen durchzuführen. Am besten geeignet ist Natriumalkoholat. Zu beachten ist, daß die Umsetzungen jeweils in dem Alkohol durchgeführt werden, der den gleichen Rest R aufweist wie der eingesetzte Furfurylamino-mercapto-methylencyanessigsäureester. Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 30 und 80°C. Die Reaktionszeiten betragen in Abhängigkeit von den Reaktionstemperaturen 5 bis 60 Minuten. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischungen fallen die Furfurylthiazolincyanessigsäureester als kristalline Niederschläge an. Durch Ansäuern der Mutterlauge und Verdünnen mit Wasser können die Ausbeuten erhöht werden.

Ausführungsbeispiele

20 Ausführungsbeispiel 1

3-Furfuryl-4-phenyl- Δ^4 -thiazolin-2-yliden-cyanessigsäuremethylester

- Man löst nacheinander 0,03 mol Natrium und 0,01 mol Furfurylamino-mercapto-methylencyanessigsäure-methylester in 12 ml Methanol, versetzt mit 0,01 mol Phenacylbromid und erhitzt die Mischung auf 50-60°C. Nach dem Abkühlen auf 5°C wird der Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 33% d.Th.

Schmelzpunkt: 170-173°C

- 30 $C_{18}H_{14}N_2O_3S$ (338,3) Ber. N 8,28, S 9,47
Gef. N 7,98 S 9,24

IR (KBr): CN 2190, CO 1660 cm⁻¹;

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃O 3,85 (s), CH₂ 4,35 (s), CH, Phenyl, Furan 6-8.

Ausführungsbeispiel 2

3-Furfuryl-4-phenyl- Δ^4 -thiazolin-2-yliden-cyanessigsäure-
ethylester

5 0,03 mol Natrium, 0,01 mol Furfurylamino-mercapto-methylen-
cyanessigsäure-ethylester und 0,01 mol Phenacylbromid wer-
den in 15 ml Ethanol umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel
1 beschrieben.

Ausbeute: 56% d.Th.

Schmelzpunkt: 165-166°C

$C_{19}H_{16}N_2O_3S$ (352,4)

Ber. N 7,95 S 9,10

10

Gef. N 8,05 S 9,14

Erfindungsanspruch

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Furfurylthiazolinylden-
cyanessigsäureestern der allgemeinen Formel III, in der
R für einen Alkylrest und R^1 für ein Wasserstoff-, ein
Halogenatom, eine Alkyl-, Alkoxy- oder Nitrogruppe stehen,
gekennzeichnet dadurch, daß Furfurylamino-mercapto-methy-
lencyanessigsäureester der allgemeinen Formel I, in der
10 R wie oben definiert ist, mit Phenacylhalogeniden der all-
gemeinen Formel II, in der R^1 die obige Bedeutung besitzt
und X für ein Halogenatom steht, umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß
die Umsetzungen in Gegenwart von Basen durchgeführt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

