



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 241 601 A1

4(51) C 07 D 277/54

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 281 590 5

(22) 10.10.85

(44) 17.12.86

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD

(72) Teller, Joachim, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Pede, Klaus-Jürgen, Dr. rer. nat. Dipl.-Päd.; Dehne, Heinz, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Hölzel, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schöppe, Günter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von 3,4-Diaroyl-5-aroyliminothiazolidin-2-thionen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3,4-Diaroyl-5-aroylimino-thiazolidin-2-thionen, die durch Umsetzung von α -Thiocyanato-acetophenonen mit Aroylisothiocyanaten gewonnen werden. Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Herstellungsverfahren für die Titelverbindungen zu finden, die als Zwischenprodukte für Folgesynthesen Bedeutung besitzen.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von 3,4-Diaroyl-5-aroylimino-thiazolidin-2-thionen der allgemeinen Formel I, in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe oder für eine niedere Alkyl- oder Alkoxygruppierung stehen sowie n und m gleich oder verschieden sind und ganze Zahlen zwischen 1 und 5 bedeuten, **gekennzeichnet dadurch**, daß α -Thiocyanato-acetophenone der allgemeinen Formel II, in der R_2 und m die vorstehende Bedeutung besitzen mit Aroylisothiocyanaten der allgemeinen Formel III, in der R^1 und n die obige Bedeutung zukommt, im Molverhältnis von annähernd 1:2 in Gegenwart eines basischen Katalysators, vorzugsweise annähernd äquivalente Mengen eines niederen Trialkylamins oder eines cycloaliphatischen, cycloheteroaliphatischen bzw. heteroaromatischen tertiären Amins, in organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen bei Temperaturen im Bereich von -10°C bis 40°C umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Reaktionspartner in organischen Lösungsmitteln, wie niederen Ketonen, vorzugsweise Aceton oder Gemischen aus niederen Ketonen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Halogenalkanen oder cyclischen Ethern umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3,4-Diaroyl-5-aroylimino-thiazolidin-2-thionen, die als Zwischenprodukte für organische Synthesen Bedeutung besitzen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung des heterocyclischen Grundkörpers Thiazolidin-2-thion aus Aziridin und Schwefelkohlenstoff ist bekannt (SPRAGUE, J. M.; LAND, A. H.: — In: Heterocyclic Compounds/Hrsg.: R. C. Elderfield. — London: John Wiley & Sons, Vol. 5, 1957. — S. 692), läßt sich aber in analoger Weise nicht auf die Darstellung der Titelverbindungen anwenden. Andere Verfahren zur Herstellung von 3,4-Diaroyl-5-aroylimino-thiazolidin-2-thionen sind nicht bekannt geworden.

Ziel der Erfindung

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

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3,4-Diaroyl-5-aroylimino-thiazolidin-2-thionen der allgemeinen Formel I, in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe oder für eine niedere Alkyl- bzw. Alkoxygruppierung stehen sowie n und m gleich oder verschieden sind und ganze Zahlen zwischen 1 und 5 bedeuten.

Die erfindungsgemäßen 3,4-Diaroyl-5-aroylimino-thiazolidin-2-thione der allgemeinen Formel I werden durch Umsetzung von α -Thiocyanato-acetophenonen der allgemeinen Formel II, in der R^2 und m die vorstehende Bedeutung zukommt, und Aroylisothiocyanaten der allgemeinen Formel III, in der R^1 und n die obige Bedeutung besitzen, im Molverhältnis von annähernd 1:2 in Gegenwart eines basischen Katalysators, vorzugsweise annähernd äquivalente Mengen eines niederen Trialkylamins oder eines cycloaliphatischen, cycloheteroaliphatischen bzw. heteroaromatischen tertiären Amins hergestellt.

Es hat sich als günstig erwiesen, die Umsetzungen in organischen Lösungsmitteln, wie niederen Ketonen, vorzugsweise verwendet man Aceton, oder Gemischen aus niederen Ketonen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Halogenalkanen oder cyclischen Ethern bei Temperaturen zwischen -10°C und 40°C vorzunehmen.

Die 3,4-Diaroyl-5-aroylimino-thiazolidin-2-thione der allgemeinen Formel I werden durch Filtration aus der Reaktionslösung abgetrennt. Sie werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in guten Ausbeuten als gelbe, kristalline Verbindungen gewonnen.

Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß 3,4-Diaroyl-5-aroylimino-thiazolidin-2-thione der allgemeinen Formel I durch Einsatz der leicht zugänglichen α -Thiocyanato-acetophenone der allgemeinen Formel II und Aroylisothiocyanate der allgemeinen Formel III in präparativ leicht zu realisierender Weise herstellbar sind.

Ausführungsbeispiel

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

Beispiel 1

In 50 ml gereinigtem Aceton werden je 0,05 mol des betreffenden α -Thiocyanato-acetophenons und Triethylamin gelöst. Unter Rühren und Kühlen werden 0,1 mol des jeweiligen Aroylisothio=cyanats, gelöst in 25 ml gereinigtem Aceton, so zutropft, daß die Reaktionstemperatur bei -5°C bis 0°C liegt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das auskristallisierte Rohprodukt abfiltriert, mit Methanol gewaschen und aus Chlorbenzen umkristallisiert.

Beispiel 2

Zu einer Lösung von 0,05 mol des betreffenden α -Thiocyanato-acetophenons und 0,05 mol Triethylamin in 70 ml Methylen=chlorid (A), 50 ml Benzen (B) oder 50 ml 1,4-Dioxan (C) wird bei 0°C 0,1 mol des jeweiligen Aroylisothiocyanats, gelöst in 25 ml Aceton getropft. Nach ein- bzw. zweistündigem Stehen des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur wird analog Beispiel 1 aufgearbeitet.

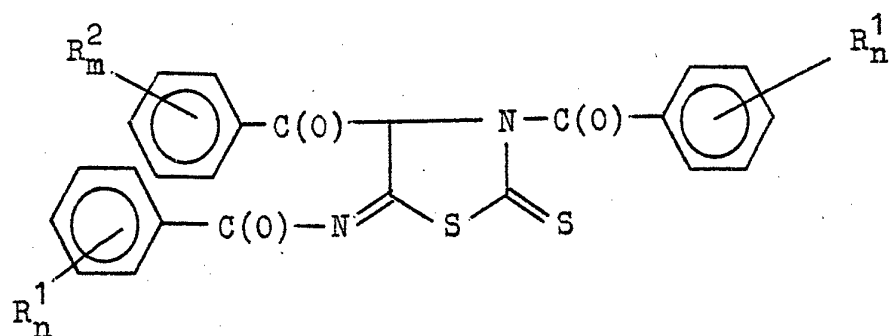
Beispiel 3

Zu einer Lösung von 0,1 mol des betreffenden Aroylisothio=cyanats und 0,05 mol des jeweiligen α -Thiocyanato-aceto=phenons in 80 ml gereinigtem Aceton wird bei 0°C 0,05 mol Triethylamin, gelöst in 20 ml Benzen, getropft und analog Beispiel 2 weiterverfahren.

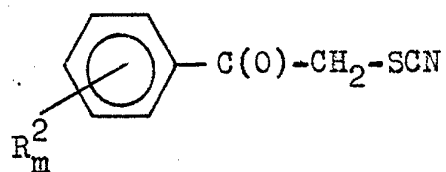
Tabelle: 3,4-Diaroyl-5-aroylimino-thiazolidin-2-thione

Nr.	R_n^1	R_m^2	Schmp. 0°C	Ausbeute (%)	Beispiel
1	H	H	233–34	56	1
2	H	4-Br	263–64	61	1
3	H	4-Cl	253–54	66	3
4	H	4-CH ₃	236–37	57	1
5	H	4-CH ₃ O	273–74	48	1
6	H	4-NO ₂	229–30	52	1
7	H	2,4-(CH ₃) ₂	242–43	58	2(B)
8	4-Br	H	269–70	62	1
9	4-Br	4-Br	266–67	64	1
10	4-Br	4-Cl	255–56	69	1
11	4-Br	4-CH ₃	272–73	67	1
12	2-Cl	4-CH ₃	195–96	53	1
13	2-Cl	4-NO ₂	201–02	46	1
14	4-Cl	H	246–48	70	2(A)
15	4-Cl	4-Br	262–64	65	2(C)
16	4-Cl	4-Cl	242–44	68	2(A)
17	4-Cl	3,4-Cl ₂	261–63	72	2(C)
18	2,4-Cl ₂	H	180–82	65	3
19	2,4-Cl ₂	4-Br	161–62	63	2(B)
20	2,4-Cl ₂	4-Cl	164–65	70	2(B)
21	2,4-Cl ₂	3,4-Cl ₂	144–46	74	3

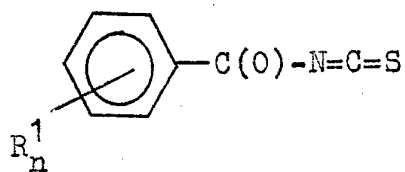
2773



I



II



III