



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11)

1593 37

Int.Cl.³ 3(51) C 07 D 277/18

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2200 69

(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; BOHN, INGE, DD
(73) siehe (72)
(74) WILHELM-PIECK-UNIVERSITAET ROSTOCK, BFSR, DIREK. F. FORSCHG., 2500 ROSTOCK 1,
SCHWAANSCH STR. 2

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON THIAZOLIDINDERIVATEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Thiazolidinderivaten. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 4-Alkoxycarbonyl-3-aryl-5-arylimino-4-cyano-thiazolidin-2-yliden-cyanessigsäureestern zu entwickeln. Die Thiazolidinderivate der allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkylrest und R¹ für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl- oder halogensubstituierten Phenylrest stehen, können durch Umsetzung der Salze der allgemeinen Formel I, in der R und R¹ wie oben definiert sind, mit dem 1,3,3,4-Tetrabrom-4-phenylbutan-2-on hergestellt werden. Diese Thiazolidinderivate können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden.

5 Verfahren zur Herstellung von Thiazolidinderivaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4-Alkoxycarbonyl-3-aryl-5-arylimino-4-cyano-thiazolidin-2-yliden-cyanessigsäureestern.

Diese Thiazolidinderivate können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

4-Alkoxycarbonyl-3-aryl-5-arylimino-4-cyano-thiazolidin-2-yliden-cyanessigsäureester sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

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

15 Darlegung des Wesens der Erfindung

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

Die Umsetzungen werden in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel, vorzugsweise in Dimethylformamid, in Gegenwart einer Base, vorzugsweise Kaliumcarbonat, durchgeführt. Die Salze I und das 1,3,3,4-Tetrabrom-4-phenyl-butan-2-on werden zunächst im äquimolaren Verhältnis in dem Lösungsmittel gelöst, danach erfolgt unter Rühren die Zugabe der Base. Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 0 und 20°C. Die Reaktionszeit beträgt in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur 3 bis 5 Stunden. Anschließend versetzt man die Reaktionsmischung mit verdünnter Salzsäure und extrahiert mit Chloroform. Nach dem Behandeln der Chloroformlösung mit einer Natriumhydrogencarbonatlösung und dem Einengen werden die Verbindungen II erhalten.

15 Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

4-Cyano-4-ethoxycarbonyl-3-(p-methoxy-phenyl)-5-(p-methoxy-phenylimino)-thiazolidin-2-yliden-cyanessigsäure-ethylester

20 Man löst 0,01 mol 1,3,3,4-Tetrabrom-4-phenyl-butan-2-on in 25 ml absolutem Dimethylformamid, fügt nacheinander unter Rühren eine Lösung von 0,01 mol p-Anisidinium[1-(p-anisidino)-2-cyano-2-ethoxycarbonyl-ethylen-thiolat] in 10 ml absolutem Dimethylformamid und 1 g
25 wasserfreies Kaliumcarbonat hinzu und rührt die Reaktionsmischung 4 Stunden. Anschließend wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und die Mischung mehrmals mit Chloroform extrahiert. Man schüttelt die vereinigten Chloroformextrakte nacheinander je dreimal mit
30 einer 5%-igen wässrigen Lösung von Natriumcarbonat und mit Wasser. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird die Chloroformlösung am Rotationsverdampfer zum Sirup eingengt. Man löst diesen in wenig heißem Methanol,

läßt zur Kristallisation bei 15°C stehen, filtriert ab und wäscht mit wenig Methanol.

Ausbeute: 34% d.Th.

Schmelzpunkt: 186-188°C

Ausführungsbeispiel 2

- 5 3-(p-Chlor-phenyl)-5-(p-chlor-phenylimino)-4-cyano-4-ethoxycarbonyl-thiazolidin-2-yliden-cyanessigsäure-ethylester

- 10 0,01 mol 1,3,3,4-Tetrabrom-4-phenyl-butan-2-on und 0,01 mol p-Chlor-anilinium[1-(p-chlor-anilino)-2-cyano-2-ethoxycarbonyl-ethylenthio] werden umgesetzt, wie zuvor beschrieben.

Ausbeute: 30% d.Th.

Schmelzpunkt: 217-219°C

Erfindungsansprüche

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

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

