



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1597 16

Int.Cl.³

3(51) C 07 D513/14

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2215 36

(22) 03.06.80

(44) 30.03.83

(71) WILHELM-PIECK-UNIVERSITAET ROSTOCK, ROSTOCK 1;DD;

(72) PESEKE, KLAUS,DOZ. DR. SC.;DD;CASTANEDO, NILO C.,DIPL.-CHEM.;CU;BOHN, INGE;DD;

(73) siehe (72)

(74) WILHELM-PIECK-UNIVERSITAET ROSTOCK, DIREKTORAT FUER FORSCHUNG, BFSR, 2500 ROSTOCK
1, SCHWAANSCHEN STR. 2

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KONDENSIERTEN HETEROCYCLEN

(57) Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 3,7-Diaryl-2,3,6,7-tetrahydro-[1,4]dioxino[2,3-b:5,6-b'] bis-thiazol-2,6-diyliden-bis(cyanessigsäureestern) zu entwickeln. Die kondensierten Heterocyclen der allgemeinen Formel I, in der R für einen Alkylrest und R¹ für einen gegebenenfalls halogen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Phenylrest stehen, können durch Umsetzung der substituierten Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel II, in der R und R¹ wie oben definiert sind, mit Basen hergestellt werden. Diese kondensierten Heterocyclen können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere geeignet zur Herstellung weiterer Derivate von 2,3,6,7-Tetrahydro-[1,4]dioxino[2,3-b:5,6-b'] bis-thiazolen.

Verfahren zur Herstellung von kondensierten Heterocyclen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
3,7-Diaryl-2,3,6,7-tetrahydro-[1,4]dioxino[2,3-b : 5,6-b']
bis-thiazol-2,6-diyliden-bis(cyanessigsäureestern).

Diese kondensierten Heterocyclen können als organische
Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden.
Sie sind insbesondere geeignet zur Herstellung weiterer
Derivate von 2,3,6,7-Tetrahydro-[1,4]dioxino[2,3-b : 5,6-
b'] bis-thiazolen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

3,7-Diaryl-2,3,6,7-tetrahydro-[1,4]dioxino[2,3-b : 5,6-b']
bis-thiazol-2,6-diyliden-bis(cyanessigsäureester) sind
bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

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

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die kondensierten Heterocyclen der allgemeinen Formel I,
in der R für einen Alkylrest und R¹ für einen gegebenen-
falls halogen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Phenyl-

rest stehen, können durch Umsetzung der substituierten Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel II, in der R und R¹ wie oben definiert sind, mit Basen hergestellt werden.

- 5 Die Umsetzungen werden in einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise in Dimethylformamid, durchgeführt. Als Basen werden Alkalihydroxide, Alkalicarbonate oder Alkalialkoholate eingesetzt. Recht gut geeignet ist Kaliumcarbonat, das im Überschuß eingesetzt wird. Die Reaktionsmischung wird bei der Verwendung von Dimethylformamid und Kaliumcarbonat gerührt. Die Reaktionstemperaturen reichen von 10 bis 30°C. Die Reaktionszeit beträgt in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur 2 bis 6 Stunden. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung mit verdünnter Salzsäure und Wasser versetzt. Dabei fallen die rohen Verbindungen II aus. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser werden sie aus Dimethylformamid/Alkoholen umkristallisiert.

Ausführungsbeispiele

20 Ausführungsbeispiel 1

3,7-Di(p-tolyl)-2,3,6,7-tetrahydro-[1,4]dioxino [2,3-b : 5,6-b'] bis-thiazol-2,6-diyliden-bis(cyanessigsäure-ethylester)

- 25 0,005 mol 5-Brom-4-oxo-3-(p-tolyl)-thiazolidin-2-yliden-cyanessigsäure-ethylester werden in 25 ml Dimethylformamid gelöst. Nach der Zugabe von 1 g Kaliumcarbonat rührt man die Reaktionsmischung 4 Stunden bei 18°C. Danach wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit 150 ml Wasser versetzt. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und kristallisiert ihn aus Dimethylformamid/Methanol um.

30 Ausbeute: 50% d.Th.

Schmelzpunkt: ab 325°C Zersetzung

Ausführungsbeispiel 2

3,7-Bis(p-methoxy-phenyl)-2,3,6,7-tetrahydro-1,4-dioxino[2,3-b : 5,6-b']bis-thiazol-2,6-diyliden-bis(cyanessigsäure-ethylester)

5

0,005 mol 5-Brom-4-oxo-3-(p-methoxy-phenyl)-thiazolidin-2-yliden-cyanessigsäure-ethylester werden mit 1 g Kaliumcarbonat umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Ausbeute: 65% d.Th.

Schmelzpunkt: 346-350°C

Erfindungsanspruch

- 5 Verfahren zur Herstellung von kondensierten Heterocyclen der allgemeinen Formel I, in der R für einen Alkylrest und R¹ für einen gegebenenfalls halogen-, alkyl- oder alkoxysubstituierten Phenylrest stehen, gekennzeichnet dadurch, daß substituierte Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel II, in der R und R¹ wie oben definiert sind, mit Basen umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

