



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 271 904 A1

4(51) C 07 D 277/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 D / 315 693 6	(22)	12.05.88	(44)	20.09.89
(71)	Pädagogische Hochschule „Liselotte Herrmann“, Direktorat für Forschung, Goldberger Straße 12, Güstrow, 2600, DD				
(72)	Teller, Joachim, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kleist, Marion, Dipl.-Päd.; Dehne, Heinz, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von 4-Aryl-5-(α -arylamino-benzyl)- Δ^4 -thiazolin-2-onen				

(55) Verfahren, 4-Aryl-5-(α -arylamino-benzyl)- Δ^4 -thiazolin-2-one, 1,3-Diaryl-3-arylamino-2-thiocyanato-propanone, Säuren, Schwefelsäure, Zwischenprodukte, Synthese, Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Pharmaka

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4-Aryl-5-(α -arylamino-benzyl)- Δ^4 -thiazolin-2-onen, die durch Behandlung von 1,3-Diaryl-3-arylamino-2-thiocyanato-propanonen mit starken Säuren, vorzugsweise 50%iger Schwefelsäure, gewonnen werden. Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Darstellungsvorahren für die Titelverbindungen zu finden, die sowohl als Zwischenprodukte für weiterführende organische Synthesen als auch für die Gewinnung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie Pharmaka Bedeutung besitzen können.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von 4-Aryl-5-(α -arylamino-benzyl)- Δ^4 -thiazolin-2-onen der allgemeinen Formel I, in der R^1 , R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene, in unterschiedlichen Positionen befindliche, einfach oder mehrfach vertretene Substituenten repräsentieren, wie Wasserstoff- oder Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppierungen mit C_1 - bis C_4 -Gerüst, Nitro-, Carboxyl- bzw. Estergruppen, gekennzeichnet dadurch, daß 1,3-Diaryl-3-arylamino-2-thiocyanato-propanone der allgemeinen Formel II, in der R^1 , R^2 und R^3 die obenstehende Bedeutung besitzen, mit starken Säuren, vorzugsweise 50%iger Schwefelsäure, in geeigneten organischen Lösungsmitteln behandelt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als organisches Lösungsmittel eine niedere Alkansäure, vorzugsweise Essigsäure, eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Titelverbindungen aus dem Reaktionsmedium durch Zugabe einer schwachen Base, vorzugsweise Ammoniaklösung, aus neutraler bzw. basischer Lösung gefällt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4-Aryl-5-(α -arylamino-benzyl)- Δ^4 -thiazolin-2-onen, die sowohl als Zwischenprodukte für weiterführende organische Synthesen als auch für die Gewinnung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie Pharmaka besitzen können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen 4-Aryl-5-(α -arylamino-benzyl)- Δ^4 -thiazolin-2-one sind bisher nicht beschrieben worden. Bekannt sind lediglich Möglichkeiten zur Darstellung von 4-Aryl- Δ^4 -thiazolin-2-onen (Arapides, L.: Liebigs Ann. Chem. 249 [1888] 7; Bariana, D. S. et al.: Indian Chem. Soc. 32 [1955] 427), die in der Position 5 des Heterocyclus naturgemäß unsubstituiert sind bzw. von 4-Aryl- Δ^4 -thiazolin-2-onen, die durch eine durch Aromaten bzw. Heteromaten substituierte Methylensequenz in den jeweiligen Positionen 5 der Thiazolin-Grundkörper verknüpft sind (DD WP 242 808 und DD WP 244 979).

Ziel der Erfindung

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

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4-Aryl-5-(α -arylamino-benzyl)- Δ^4 -thiazolin-2-onen der allgemeinen Formel I, in der R^1 , R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene, in unterschiedlichen Positionen befindliche, einfach oder mehrfach vertretene Substituenten repräsentieren, wie Wasserstoff- oder Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppierungen mit C_1 - bis C_4 -Gerüst, Nitro-, Carboxyl- bzw. Estergruppen.

Erfindungsgemäß werden die 4-Aryl-5-(α -arylamino-benzyl)- Δ^4 -thiazolin-2-one der allgemeinen Formel I durch Behandlung von 1,3-Diaryl-3-arylamino-2-thiocyanato-propanonen der allgemeinen Formel II, in der R^1 , R^2 und R^3 die obenstehende Bedeutung besitzen, mit starken Säuren, vorzugsweise 50%iger Schwefelsäure, hergestellt. Es hat sich als günstig erwiesen, die Herstellung der Titelverbindungen in geeigneten organischen Lösungsmitteln, z. B. niederen Alkansäuren, vorzugsweise Essigsäure, bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels vorzunehmen.

Die 4-Aryl-5-(α -arylamino-benzyl)- Δ^4 -thiazolin-2-one der allgemeinen Formel I werden nach Zugabe einer schwachen Base, vorzugsweise Ammoniaklösung, aus neutraler bzw. basischer Lösung durch Filtration abgetrennt. Sie werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren als blaßgelbe, kristalline Verbindungen in sehr guten Ausbeuten gewonnen.

Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß 4-Aryl-5-(α -arylamino-benzyl)- Δ^4 -thiazolin-2-one der allgemeinen Formel I durch Einsatz der leicht aus α -Thiocyanato-acetophenonen und Azomethinen zugänglichen 1,3-Diaryl-3-arylamino-2-thiocyanato-propanone der allgemeinen Formel II in präparativ unkompliziert zu realisierender Weise herstellbar sind.

Ausführungsbeispiel

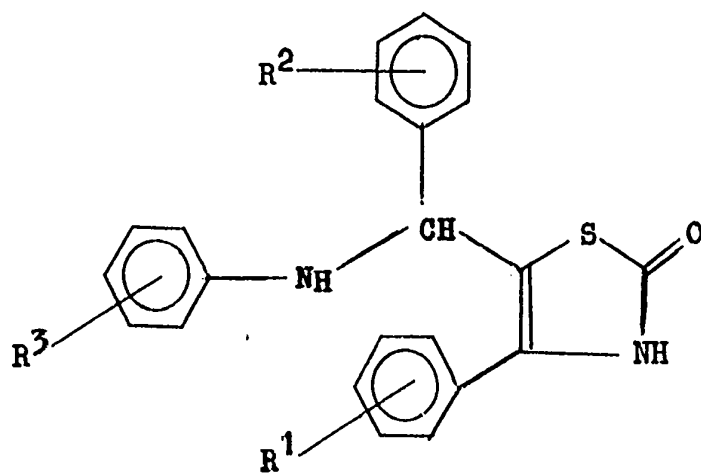
Die Erfindung soll an Hand des nachfolgenden Beispiels und der Daten der Tabelle näher erläutert werden, ohne darauf beschränkt zu sein.

5 mmol des betreffenden 1,3-Diaryl-3-arylamino-2-thiocyanato-propanons werden mit 10 ml Essigsäure und 2 ml 50%iger Schwefelsäure versetzt und bis zur Ausbildung einer klaren Lösung erwärmt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsansatzes wird zunächst filtriert und das Filtrat mit 50 ml Wasser und 25 ml 25%iger Ammoniaklösung versetzt, wobei die entsprechenden Rohprodukte auszukristallisieren beginnen. Nach zehn- bis fünfzehnständigem Stehen des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur wird der gebildete Niederschlag abfiltriert und mit 100 ml Wasser gewaschen. Die so gewonnenen Rohprodukte können durch Umfällen aus Essigsäure mit 10%iger Ammoniaklösung unter Kühlung mit Eiswasser gereinigt werden.

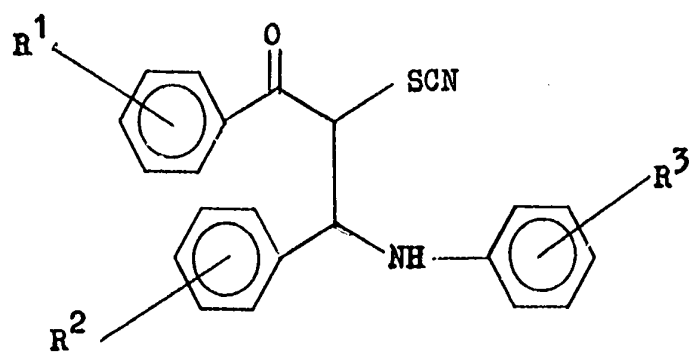
Tabelle: Erfindungsgemäße 4-Aryl-5-(α -arylamino-benzyl)- Δ^4 -thiazolin-2-one der allgemeinen Formel I

Lfd. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)
1	H	H	H	95	68–70
2	H	H	4-Br	97	73–75
3	H	H	3-Cl	92	65–67
4	H	H	4-Cl	98	75–77
5	H	H	4-CH ₃	99	66–68
6	H	H	3-CH ₃ O	99	58–60
7	H	4-Cl	H	92	70–72
8	H	4-CH ₃	H	99	68–70
9	4-Br	4-Cl	H	97	92–94
10	4-Cl	4-Cl	H	98	87–89
11	4-F	H	H	90	76–78

271 904 3



I



II