

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 287 943 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 D 277/18

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 D / 332 729 7	(22)	18.09.89	(44)	14.03.91
(71)	Pädagogische Hochschule „L. Herrmann“ Güstrow, Direktorat für Forschung, Goldberger Straße 12, O - 2600 Güstrow, DE				
(72)	Kleist, Marion, Dipl.-Päd.; Teller, Joachim, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Olk, Bernhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Dehne, Heinz, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DE				
(73)	Pädagogische Hochschule „L. Herrmann“ Güstrow, Goldberger Straße 12, O - 2600 Güstrow; Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung, Permoserstraße 15, O - 7050 Leipzig, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von 3,4-Diaryl-5-(N-aryl-benzimidoyl)thiazolidin-2-iminen				

(55) Verfahren; 3,4-Diaryl-5-(N-aryl-benzimidoyl)thiazolidin-2-imine; 1,3-Diaryl-3-arylamino-2-thiocyanato-propanone; Aniliniumsalze; Zwischenprodukte; Folgesynthesen; Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel; Pharmaka
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3,4-Diaryl-5-(N-aryl-benzimidoyl)thiazolidin-2-iminen, die durch Umsetzung von 1,3-Diaryl-3-arylamino-2-thiocyanato-propanonen mit Aniliniumsalzen gewonnen werden. Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung der Titelverbindungen zu finden, die sowohl als Zwischenprodukte für Folgesynthesen als auch für Gewinnung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie Pharmaka Bedeutung besitzen können.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von 3,4-Diaryl-5-(N-aryl-benzimidoyl)thiazolidin-2-Iminen der allgemeinen Formel I, in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleiche oder verschiedene, in unterschiedlichen Positionen befindliche Substituenten, wie beispielsweise Wasserstoff- oder Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppierungen mit C_1 - und C_4 -Gerüst bedeuten, n entweder Null oder 1 ist und x für einen Säurerest, vorzugsweise Chlorid oder Bromid, steht, **gekennzeichnet dadurch**, daß 1,3-Diaryl-3-arylamino-2-thiocyanatopropanone der allgemeinen Formel II, in der R^1 , R^2 und R^3 die obenstehende Bedeutung besitzen, mit Aniliniumsalzen der allgemeinen Formel III, in der R^4 die vorstehend genannte Bedeutung zukommt, in geeigneten organischen Lösungsmitteln umgesetzt werden, wobei zunächst Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der n gleich 1 ist, erhalten werden, die durch nachfolgende alkalische Hydrolyse in Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der n gleich Null ist, überführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als organische Lösungsmittel Alkohole mit C_1 - bis C_4 -Gerüst, Dialkyl- oder cyclische Ether, halogenierte oder aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. Gemische aus vorstehenden Lösungsmittelgruppen bei Reaktionstemperaturen zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittel(gemische)s zum Einsatz gelangen.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3,4-Diaryl-5-(N-aryl-benzimidoyl)thiazolidin-2-Iminen, die sowohl als Zwischenprodukte für organische Synthesen als auch für die Gewinnung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie Pharmaka Bedeutung besitzen können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Verfahren zur Herstellung der Titelverbindungen sind bislang nicht beschrieben worden. Die Herstellung von 3-Aryl-thiazolidin-2-Iminen läßt sich jedoch durch sauer katalysierte Cyclisierung von Verbindungen mit Arylaminoethylthiocyanat-Grundstruktur realisieren (Lempert, K. et al.: DD WP 231790). Dieses Verfahren ist allerdings hinsichtlich der Substituentenvariationen, insbesondere der an den Positionen 4 und 5 des heterocyclischen Ringes, weitgehend eingeschränkt, so daß es keinen direkten Zugang zu den erfindungsgemäßen Titelverbindungen ermöglicht. Von bestimmten α -Thiocyanatoketonen (α -Thiocyanato-acetophenon bzw. α -Thiocyanato-aceton) ist andererseits auch bekannt, daß ihre Aminolyse mit primären aromatischen Aminen zu 3-Aryl-thiazolidin-2-Iminen bzw. 2-Arylamino-thiazolen führt (Übersicht in: Schulze, B.; Mühlstädt, M.; Schubert, I.: Z.Chem. 19 [1979] 41).

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-Diaryl-5-(N-aryl-benzimidoyl)thiazolidin-2-Iminen der allgemeinen Formel I, in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleiche oder verschiedene, in unterschiedlichen Positionen befindliche Substituenten, wie beispielsweise Wasserstoff- oder Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppierungen mit C_1 - bis C_4 -Gerüst bedeuten, n entweder 1 oder Null ist und X für einen Säurerest, vorzugsweise Chlorid oder Bromid, steht. Erfindungsgemäß werden die 3,4-Diaryl-5-(N-aryl-benzimidoyl)thiazolidin-2-Imine der allgemeinen Formel I, in der n gleich 1 ist, durch Umsetzung 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 Aniliniumsalzen der allgemeinen Formel III, in der R^4 die vorstehend genannte Bedeutung zukommt, hergestellt. Es hat sich als günstig erwiesen, die Herstellung der Titelverbindungen in geeigneten organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen mit C_1 - bis C_4 -Gerüst, Dialkyl- oder cyclischen Ethern, halogenierten oder aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. Gemischen aus vorstehenden Lösungsmittelgruppen bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des Lösungsmittel(gemische)s vorzunehmen. Die erfindungsgemäßen 3,4-Diaryl-5-(N-aryl-benzimidoyl)thiazolidin-2-Imine der allgemeinen Formel I, in der n gleich Null ist, werden vorteilhaft in üblicher Weise mittels alkalischer Hydrolyse von Salzen der allgemeinen Formel I, in der n gleich 1 ist, gewonnen. Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die Titelverbindungen der allgemeinen Formel I durch Umsetzung der leicht zugänglichen 1,3-Diaryl-3-arylamino-2-thiocyanato-propanone der allgemeinen Formel II (synthetisiert gemäß DD WP 265620) mit Aniliniumsalzen der allgemeinen Formel III auf präparativ unkompliziert zu realisierende Weise in guten Ausbeuten herstellbar sind.

Ausführungsbeispiele

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

Je 5 mmol des betreffenden 1,3-Diaryl-3-arylamino-2-thiocyanato-propanons und des jeweiligen Arylamminhydrochlorids werden in 25 ml Chloroform zwei Stunden unter Rückflußbedingungen erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend abgezogen und der Niederschlag abfiltriert. Nach dem Waschen mit Diethylether erhält man die Hydrochloride der 3,4-Diaryl-5-(N-aryl-benzimidoyl)thiazolidin-2-imine (I: n = 0) in Form farbloser Kristalle. Zur Gewinnung der freien Basen (I: n = 1; x = Cl) werden 5 mmol des betreffenden Hydrochlorids (I: n = 1; x = Cl) in 100 ml Wasser auf ca. 60°C erwärmt, wobei das Hydrochlorid weitgehend gelöst wird, verbleibende Rückstände abfiltriert und das Filtrat auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wird das Filtrat mit 10 ml 25%iger Ammoniaklösung versetzt, der gebildete Niederschlag abfiltriert und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Zur weiteren Reinigung kann aus Essigsäure mit 5–10%iger Ammoniaklösung umgefällt werden.

Tabelle: Erfindungsgemäße 3,4-Diaryl-5-(N-aryl-benzimidoyl)-thiazolidin-2-imine der allgemeinen Formel I

Lfd. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeute (%) I: (n = 1; x = Cl)	Schmp. (°C)* I: (n = 1; x = Cl)	Ausbeute (%) I: (n = 0)	Schmp. (°C) I: (n = 0)
1	H	H	H	H	89	176–178	78	68–70
2	H	H	H	4-Cl	75	178–180	92	63–65
3	H	H	H	4-CH ₃	78	177–179	65	66–68
4	H	H	4-Br	4-Cl	51	212–214	53	72–74
5	H	H	4-Cl	4-Cl	63	210–212	54	72–74
6	H	4-Cl	H	4-Cl	82	186–188	58	72–74
7	H	4-CH ₃	H	H	54	173–175	86	69–71
8	H	4-CH ₃	H	4-Cl	71	184–186	70	82–84
9	4-Cl	4-Cl	H	H	68	179–181	75	82–84
10	4-Cl	4-Cl	H	4-Cl	52	172–174	80	85–87

*: unter Zersetzung

