



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 270 066 A1

4(51) C 07 C 161/02
C 07 C 97/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 313 596 4

(22) 11.03.88

(44) 19.07.89

(71) Pädagogische Hochschule „Liselotte Herrmann“, Direktorat für Forschung, Goldberger Straße 12, Güstrow, 2800, 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 1,3-diarylsubstituierten 3-Arylamino-2-thiocyanato-propanonen

(55) Verfahren, 3-Arylamino-2-thiocyanato-propanone, α -Thiocyanato-acetophenone, Aldehyde, Amine, Zwischenprodukt, Heterocyclensynthese, Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Pharmaka

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-diarylsubstituierten

3-Arylamino-2-thiocyanato-propanonen, die durch Umsetzung von α -Thiocyanato-acetophenonen mit Aldehyden und Aminen gewonnen werden. Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Darstellungsverfahren für die Titelverbindungen zu finden, die sowohl als Zwischenprodukte für organische Synthesen, insbesondere für Heterocyclensynthesen, als auch für die Gewinnung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie Pharmaka Bedeutung besitzen können.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von 1,3-diarylsubstituierten 3-Arylamino-2-thiocyanato-propanonen der allgemeinen Formel I, in der R^1 , R^2 und R^3 für gleiche oder verschiedene in unterschiedlichen Positionen befindliche Substituenten wie beispielsweise Wasserstoff- oder Halogenatome, Alkyl-, Alkoxy- oder Dialkylaminogruppen mit C_1 - bis C_4 -Gerüst, Phenylreste, Carboxyl- oder Estergruppen stehen, gekennzeichnet dadurch, daß α -Thiocyanato-acetophenone der allgemeinen Formel II, in der R^1 die vorstehende Bedeutung zukommt, mit Aldehyden der allgemeinen Formel III, in der R^2 obige Bedeutung besitzt, und Aminen der allgemeinen Formel IV, in der R^3 die obenstehende Bedeutung zukommt, in organischen Lösungsmitteln umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktionspartner in organischen Lösungsmitteln wie niederen Alkoholen, Dialkyl- oder cyclischen Ethern, Halogenkohlenwasserstoffen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. Gemischen aus vorstehenden Lösungsmittelgruppen bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittel(gemisch)s umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-diarylsubstituierten 3-Arylamino-2-thiocyanato-propanonen, die sowohl als Zwischenprodukte für organische Synthesen, insbesondere für Heterocyclensynthesen, als auch für die Gewinnung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie Pharmaka Bedeutung besitzen können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen 1,3-diarylsubstituierten 3-Arylamino-2-thiocyanato-propanone sind bisher nicht beschrieben worden. Es ist allerdings die Darstellung von 1,3-Diphenyl-3-phenylamino-propan-1-on aus Acetophenon und Benzylidenanilin bekannt (Mayer, C.: Bull. Soc. Chim. France 33 [1905] 157), ein Verfahren, das die nachträgliche, selektive Einführung der Thiocyanatsequenz und damit die Bildung der Titelverbindungen jedoch nicht ermöglicht.

Ziel der Erfindung

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

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-diarylsubstituierten 3-Arylamino-2-thiocyanato-propanonen der allgemeinen Formel I, in der R^1 , R^2 und R^3 für gleiche oder verschiedene, in unterschiedlichen Positionen befindliche Substituenten, wie beispielsweise Wasserstoff- oder Halogenatome, Alkyl-, Alkoxy- oder Dialkylaminogruppen mit C_1 - bis C_4 -Gerüst, Phenylreste, Carboxyl- oder Estergruppen stehen. Erfindungsgemäß werden die 1,3-diarylsubstituierten 3-Arylamino-thiocyanato-propanone der allgemeinen Formel I durch Umsetzung von α -Thiocyanato-acetophenonen der allgemeinen Formel II, in der R^1 die vorstehende Bedeutung zukommt, mit Aldehyden der allgemeinen Formel III, in der R^2 obige Bedeutung besitzt, und Aminen der allgemeinen Formel IV, in der R^3 die obenstehende Bedeutung zukommt, hergestellt. Es hat sich als günstig erwiesen, die Herstellung der Titelverbindungen in organischen Lösungsmitteln wie niederen Alkoholen, Dialkyl- oder cyclischen Ethern, Halogenkohlenwasserstoffen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. Gemischen aus vorstehenden Lösungsmittelgruppen bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittel(gemisch)s vorzunehmen.

Die 1,3-diarylsubstituierten 3-Arylamino-2-thiocyanato-propanone der allgemeinen Formel I werden in guten bis sehr guten Ausbeuten als kristalline Verbindungen gewonnen.

Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die Titelverbindungen durch Einsatz von μ -Thiocyanato-acetophenonen der allgemeinen Formel II sowie Aldehyden und Aminen der allgemeinen Formeln III und IV auf unkompliziert zu realisierende Weise herstellbar sind.

Ausführungsbeispiele

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

Beispiel 1

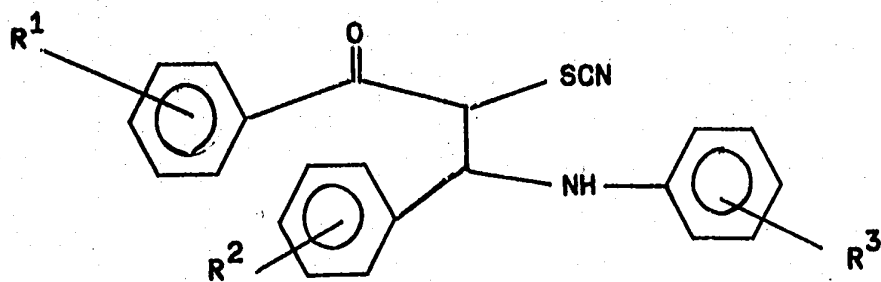
Jeweils 0,01 mol des betreffenden α -Thiocyanato-acetophenons, des Benzaldehyds und des Amins werden in 20 ml Methanol oder 20 ml Methanol/Chloroform (1:1) durchmischt und kurzzeitig bis zur Ausbildung einer klaren Lösung erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird bis zur beginnenden Kristallisation des Rohproduktes intensiv gerührt und kann weitere 8–12 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen werden. Das Rohprodukt wird aus dem Reaktionsansatz abfiltriert, mit kaltem Ethanol gewaschen und nach dem Trocknen an der Luft aus Aceton oder Chloroform umkristallisiert.

Beispiel 2

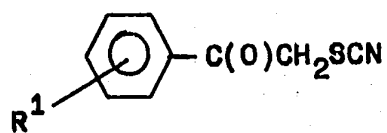
Jeweils 0,03 mol des betreffenden α -Thiocyanato-acetophenons, des Benzaldehyds und des Amins werden in 20 ml Methanol/Chloroform (1:1) durchmischt und kurzzeitig bis zur Ausbildung einer klaren Lösung erhitzt. Weiterführend wird wie in Beispiel 1 verfahren.

Tabelle: Erfindungsgemäße 1,3-diarylsubstituierte 3-Arylamino-2-thiocyanato-propanone der allgemeinen Formel I

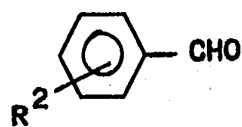
Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)/ gemäß Beispiel
1	H	H	H	139–41	75/1
2	H	H	4-Br	127–29	62/1
3	H	H	2-Cl	132–34	20/1
4	H	H	3-Cl	143–45	48/1
5	H	H	4-Cl	133–35	69/1
6	H	H	3-CH ₃	119–21	38/1
7	H	H	4-CH ₃	123–25	58/1
8	H	H	3-CH ₃ O	132–34	79/1
9	H	H	4-C ₆ H ₅	159–61	62/1
10	H	H	2-COOH	129–31	30/1
11	H	4-Cl	H	141–43	65/1
12	H	4-Cl	3-CH ₃	118–20	32/1
13	H	4-Cl	3-CH ₃ O	131–33	38/1
14	H	4-CH ₃	H	138–40	63/1
15	H	4-CH ₃	3-CH ₃ O	119–21	42/1
16	H	4-CH ₃	2-COOH	120–22	29/1
17	H	4-CH(CH ₃) ₂	H	134–36	42/1
18	4-Br	4-Cl	H	142–44	68/2
19	4-Cl	4-Cl	H	130–32	40/2
20	4-F	H	H	135–37	72/2



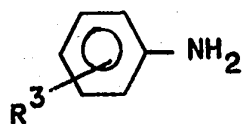
I



II



III



IV