



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **226 883 A1**

4(51) C 07 D 249/12

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 265 732 0

(22) 30.07.84

(44) 04.09.85

(71) Pädagogische Hochschule „Dr. Theodor Neubauer“ Erfurt/Mühlhausen, 5064 Erfurt, Nordhäuser Straße 63, DD

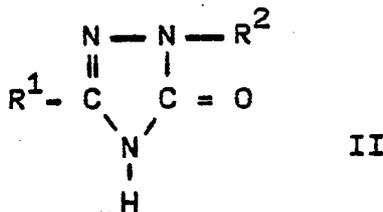
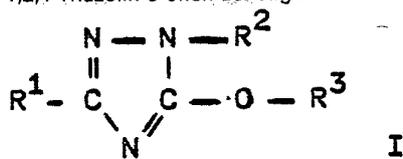
(72) Just, Manfred, Prof. Dr. sc. nat.; Bode, Hans-Joachim, Dipl.-Fachlehrer, DD

**(54) Verfahren zur Herstellung von 1,3-disubstituierten 5-Alkoxy-1,2,4-triazolen und 1,2,4-Triazolin-5-onen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-disubstituierten 5-Alkoxy-1,2,4-triazolen und 1,2,4-Triazolin-5-onen, die im Unterschied zu bekannten Verfahren isomerenfrei hergestellt werden sollen. Erfindungsgemäß werden durch Alkohololyse von 3,5-disubstituierten 2-Imino-1,3,4-oxadiazolinen in einer einfachen Reaktion die entsprechenden 1,3-disubstituierten 5-Alkoxy-1,2,4-triazole gebildet, die gegebenenfalls ohne Isolierung durch saure Hydrolyse in die 1,3-disubstituierten 1,2,4-Triazolin-5-one umgewandelt werden können. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden als Herbizide, Pestizide, Pharmaca u. a. angewendet.

**Erfindungsanspruch:**

Verfahren zur Herstellung von 1,3-disubstituierten 5-Alkoxy-1,2,4-triazolen und 1,2,4-Triazolin-5-onen der allgemeinen Formeln I und II

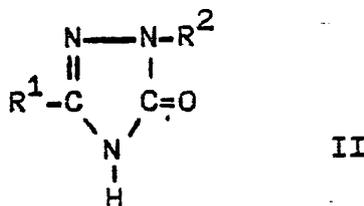
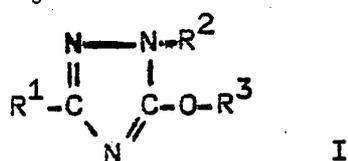


in denen  $\text{R}^1$  = Carbalkoxy, Alkyl, Aryl  
 $\text{R}^2$  = Alkyl, Aryl  
 $\text{R}^3$  = Alkyl

bedeuten, **dadurch gekennzeichnet**, daß man 3,5-disubstituierte 2-Imino-1,3,4-oxadiazoline in alkoholischer Lösung bei Temperaturen zwischen 100 und 120°C 0,5 bis 22 Stunden zu den entsprechenden 5-Alkoxy-1,2,4-triazolen I umsetzt und ggf. anschließend ggf. nach Isolierung des Triazols I, eine saure Hydrolyse zu den 1,3-disubstituierten 1,2,4-Triazolin-5-onen II anschließt.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-disubstituierten 5-Alkoxy-1,2,4-triazolen und 1,2,4-Triazolin-5-onen der allgemeinen Formeln I und II



in denen  $\text{R}^1$  = Carbalkoxy, Alkyl, Aryl  
 $\text{R}^2$  = Alkyl, Aryl  
 $\text{R}^3$  = Alkyl

bedeuten.

Von dieser Stoffklasse sind bisher nur wenige Verbindungen bekannt.

Anwendungsgebiet der Erfindung ist die chemische Industrie und die Landwirtschaft.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

1,3-disubstituierte 5-Alkoxy-1,2,4-triazole(I) werden durch Alkylierung von entsprechend substituierten 1,2,4-Triazolin-5-onen erhalten. Dabei bilden sich jedoch verschiedene Isomere, die die Ausbeute einschränken und die Isolierung der Zielverbindung erschweren [Kubota, S.; Uda, M.: Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 24 (1973) 140]. Den gleichen Nachteil besitzt die Synthese aus N-Benzoyl-thiourethanen mit Aryl- oder Alkyl-hydrazinen. Es sind deshalb nur wenige Verbindungen dieser Stoffklasse beschrieben [Whitefield, L.; Papadopoulos, E. P.: J. Heterocycl. Chem. 18 (1981) 1197].

1,3-disubstituierte 1,2,4-Triazolin-5-one (III) werden durch Cyclisierung von 1-Acyl-2-(alkyl, aryl)-semicarbaziden erhalten [Bernardini, A.; Viallefont, P.: Bull. Soc. Chim. Fr. 5-6 (1975) 1191]. Die Herstellung dieser Ausgangsverbindungen und die Cyclisierung sind nur mit unbefriedigenden Ausbeuten möglich. Durch Alkylierung der 3-substituierten 1,2,4-Triazolin-5-one sind nur Isomergemische erhältlich [Kubota, S.; Uda, M.: Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 24 (1976) 140].

**Ziel der Erfindung**

Die Erfindung hat das Ziel, ein neues Verfahren zur Herstellung der bisher nur zum Teil beschriebenen 1,3-disubstituierten 5-Alkoxy-1,2,4-triazole bzw. 1,2,4-Triazolin-5-one zu entwickeln.

**Darlegung des Wesens der Erfindung.**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, diese Verbindungen in einer einfachen, technisch leicht handhabbaren Arbeitsweise ohne wesentliche Nebenprodukte, isomerenfrei zu gewinnen.

Erfindungsgemäß werden durch Erhitzen von alkoholischen Lösungen aus 3,5-disubstituierten 2-Imino-1,3,4-oxadiazolinen der allgemeinen Formel III die 1,3-disubstituierten 5-Alkoxy-1,2,4-Triazole der allgemeinen Formel I hergestellt. Durch saure Hydrolyse kann ohne wesentliche Ausbeuteverluste die weitere Umsetzung zu den 1,3-disubstituierten 1,2,4-Triazolin-5-onen der allgemeinen Formel II erfolgen.

Die Durchführung der Hydrolyse erfolgt erfindungsgemäß entweder sofort anschließend im Eintopfverfahren oder nach vorheriger Isolierung der Alkoxytriazole I.

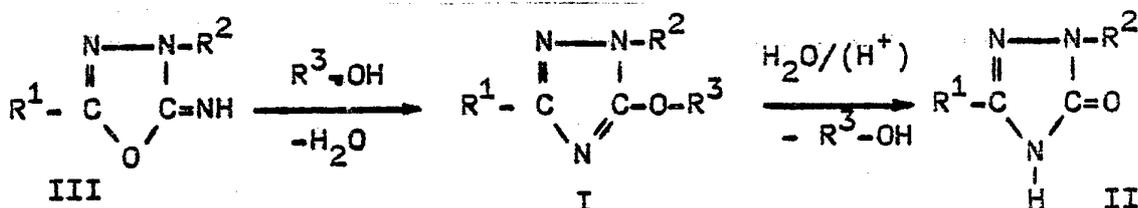
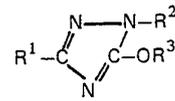


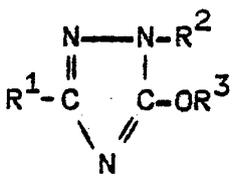
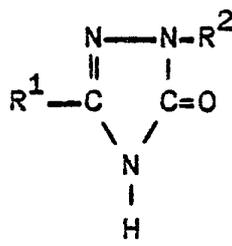


Tabelle 1 (Beispiel 1): 1,3-Disubstituierte 5-Alkoxy-1,2,4-triazole (Fortsetzung)

Nr.		Summenformel Molmasse g · mol <sup>-1</sup>	C <sub>ber.</sub> gef. %	H <sub>ber.</sub> gef. %	F <sub>p</sub> °C	IR(KBr): cm <sup>-1</sup>	Rkt.-Dauer h	Ausbeute %
7	R <sup>1</sup> : (p)-OH <sub>3</sub> OOC- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - R <sup>2</sup> : -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R <sup>3</sup> : -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> 385,40	71,67 71,51	4,97 5,21	115- 122	1 715 sst (C=O) 1 560 st 1 430 m	8	48
8	R <sup>1</sup> : (p)-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - R <sup>2</sup> : -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R <sup>3</sup> : -CH <sub>3</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> 269,27	60,81 60,42	4,08 4,37	158- 162	1 510 st (NO <sub>2</sub> )as 1 560 sst 1 420 st 1 330 st (NO <sub>2</sub> )sy	13	36
9	R <sup>1</sup> : (p)-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - R <sup>2</sup> : -CH <sub>3</sub> R <sup>3</sup> : -CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> 234,21	51,28 51,68	4,30 4,28	Subl 135	1 565 sst 1 520 st (NO <sub>2</sub> )as 1 415 m 1 345 st (NO <sub>2</sub> )sy	3,5	27
10	R <sup>1</sup> : (p)-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - R <sup>2</sup> : -CH <sub>3</sub> R <sup>3</sup> : -CH <sub>2</sub> -CH CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> 276,28	56,51 56,98	5,84 6,31	101- 102	1 565 sst 1 510 st (NO <sub>2</sub> )as 1 420 m 1 345 st (NO <sub>2</sub> )sy	3	68
11	R <sup>1</sup> : (p)-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - R <sup>2</sup> : -CH <sub>3</sub> R <sup>3</sup> : Cyclohexyl	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> 302,32	59,59 59,17	6,00 6,49	132- 135	1 550 sst 1 520 st (NO <sub>2</sub> )as 1 414 m 1 335 sst (NO <sub>2</sub> )sy	2	61
12	R <sup>1</sup> : (m)-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - R <sup>2</sup> : -CH <sub>3</sub> R <sup>3</sup> : -CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> 234,21	51,28 50,89	4,30 4,67	102- 105	1 570 st 1 530 st (NO <sub>2</sub> )as 1 420 m 1 340 sst (NO <sub>2</sub> )sy	7	46

Zeichenerklärung: sst = sehr stark; st = stark; m = mittel;

Tabelle 2 (Beispiel 2): Hydrolyse 1,3-disubstituierter 5-Alkoxy-1,2,4-triazole

Ausgangssubstanzen	Produkte	Zeit min	Ausbeute %	F <sub>p</sub> °C
				
R <sup>3</sup> : Methyl	R <sup>1</sup> : p-Nitrophenyl R <sup>2</sup> : Methyl	10	93	Subl: ab-220
R <sup>3</sup> : Isobutyl		30	89	Subl. ab 220
R <sup>3</sup> : Ethyl	R <sup>1</sup> : Ethoxycarbonyl R <sup>2</sup> : Phenyl	10	65	174-180
R <sup>3</sup> : Methyl	R <sup>1</sup> : p-Chlorphenyl R <sup>2</sup> : Phenyl	10	90	Subl. ab 200
R <sup>3</sup> : Methyl		10	88	252-256
R <sup>3</sup> : Isobutyl	R <sup>1</sup> : p-Methoxycarbophenyl R <sup>2</sup> : Phenyl	30	79	251-256
R <sup>3</sup> : Benzyl		25	84	258-259

1 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Vgl. Spalte „Produkte“