



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 251 979 A1

4(51) C 07 D 413/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 293 359 0

(22) 01.08.86

(44) 02.12.87

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

(72) Just, Manfred, Prof. Dr. sc. nat.; Hollstein, Jürgen, Dr. rer. nat.; Langer, Roselore, DD

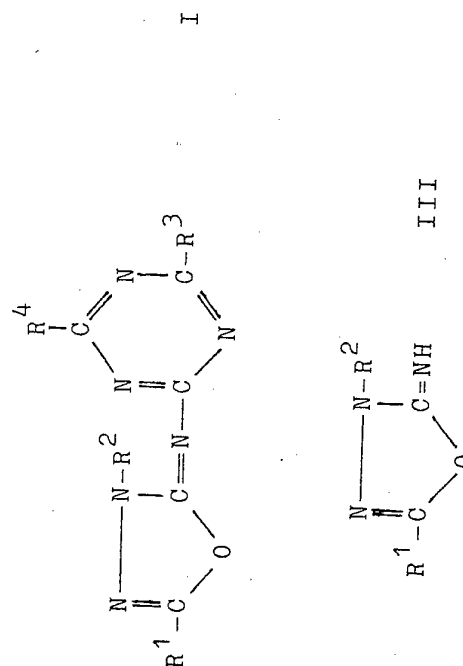
(54) Verfahren zur Herstellung von s-triazinylsubstituierten 2-Imino-1,3,4-oxadiazolinen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von s-triazinylsubstituierten 2-Imino-1,3,4-oxadiazolinen der allgemeinen Formel I, wobei  $R^1$ ,  $R^2$  = Alkyl oder Aryl und  $R^3$ ,  $R^4$  = Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylthio-, Arylthio-, Alkylamino-, Arylamino-, Dialkylamino-, Diarylamino-, Alkyl-arylamino-, Hydrazino-, substituierte Hydrazino-Gruppen oder Chlor bedeuten. Ziel der Erfindung ist die Herstellung der Verbindungen I mit möglichst einfachen

Verfahrensbedingungen und günstigen Ausbeuten.

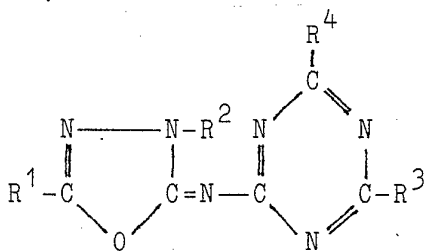
Erfindungsgemäß wird Cyanurchlorid in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur mit dem 3,5-disubstituierten 2-Imino-1,3,4-oxadiazolin III bzw. seinen Salzen umgesetzt und die gebildete Verbindung I ( $R^3$ ,  $R^4$  = Chlor) ggf. anschließend mit nucleophilen Agentien weiter umgesetzt wird, wobei  $R^1$  und  $R^2$  die o. g. Bedeutung haben.

Anwendungsgebiete der Erfindung sind die chemische Industrie, die Landwirtschaft und das Gesundheitswesen. Formel I und III

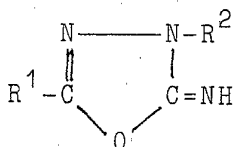


## Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von s-triazinylsubstituierten 2-Imino-1,3,4-oxadiazolinen der allgemeinen Formel I,



wobei  $R^1$  und  $R^2$  = Alkyl oder Aryl und  $R^3$  oder  $R^4$  = Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylamino-, Arylamino-, Dialkylamino-, Diarylamino-, Alkyl-arylamino-, Hydrazino-, substituierte Hydrazino-, Hydroxy-Gruppen oder Chlor bedeuten, **dadurch gekennzeichnet**, daß Cyanurchlorid (II) in einem inerten Lösungsmittel unterhalb der Raumtemperatur mit dem 2-Imino-oxadiazolin (III) bzw. seinen Salzen

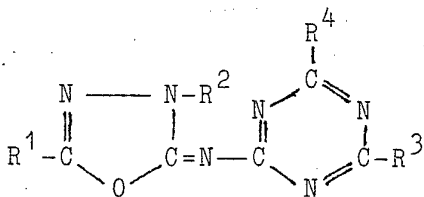


umgesetzt, wobei  $R^1$  und  $R^2$  die o. g. Bedeutung haben, der freiwerdende Chlorwasserstoff mit einem Säureakzeptor gebunden und die gebildete Verbindung I ( $R^3 = R^4 = \text{Cl}$ ) ggf. anschließend mit nucleophilen Agentien weiter umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung von I ( $R^3 = \text{OH}$ ,  $R^4 = \text{Cl}$ ) die weitere Umsetzung ohne Isolierung von I ( $R^3 = R^4 = \text{Cl}$ ) durch Rühren bei Raumtemperaturen erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung von I ( $R^3 = \text{Cl}$ ,  $R^4 = \text{Amin}$ ) die weitere Umsetzung in kurzkettigen Ketonen, vorzugsweise in Propanon, bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge des entsprechendenamins erfolgt.
4. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung von I ( $R^3 = R^4 = \text{Amin}$  bzw. Hydrazin) die weitere Umsetzung in kurzkettigen Ketonen oder Dioxan, vorzugsweise in Propanon, bei 50°C bis zur Siedetemperatur mit der zweifachen molaren Menge des entsprechendenamins bzw. Hydrazins erfolgt.
5. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung von I ( $R^3 = \text{Chlor}$ ,  $R^4 = \text{Alkyloxy}$ , Alkylthio, Aryloxy oder Arylthio) die weitere Umsetzung in kurzkettigen Ketonen oder Dioxan mit den entsprechenden Alkoholaten, Phenolaten oder Thiolaten erfolgt.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren für s-triazinyl-substituierte 2-Imino-1,3,4-oxadiazolin-Derivate der allgemeinen Formel I



wobei  $R^1$  und  $R^2$  = Alkyl oder Aryl und  $R^3$  oder  $R^4$  = Alkoxy, Aryloxy, Alkylamino, Arylamino, Dialkylamino, Diarylamino, Alkylarylamino, Hydrazino, substituierte Hydrazino, Hydroxy oder Chlor bedeuten.

Anwendungsgebiete der Erfindung sind die chemische Industrie, die Landwirtschaft und das Gesundheitswesen.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

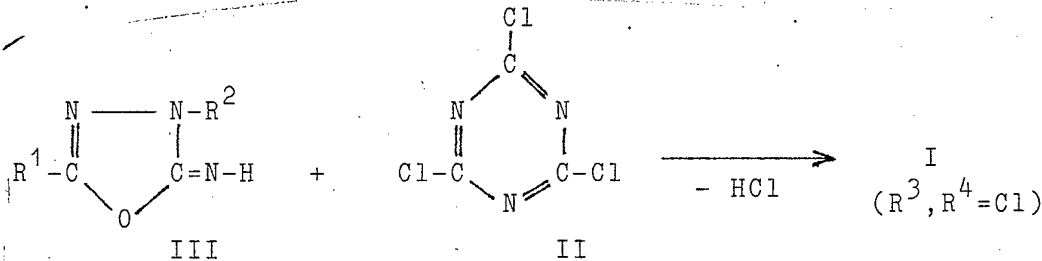
Verbindungen der Formel I sind bisher nicht bekannt. Von Dovlatyan und Gevorkyan (Arm. Chim. Zh. UdSSR 30 [10] 851 [1977]) sind ähnliche Verbindungen hergestellt worden, bei denen aber der Triazinring mit dem Ring-Stickstoffatom 3 des 2-Imino-1,3,4-oxadiazolins verknüpft ist. Diese Verbindungen eignen sich als Wachstumsregulatoren.

### Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, ein Verfahren für die Herstellung möglichst einheitlicher Verbindungen I mit möglichst einfachen Verfahrensbedingungen und günstigen Ausbeuten zu entwickeln.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Verbindungen I ( $R^3 = R^4 = Cl$ ) werden erfindungsgemäß durch Substitution eines Chloratoms am Cyanurchlorid (II) durch 3,5-disubstituierte 2-Imino-1,3,4-oxadiazoline (III) hergestellt.



( $R^1$  und  $R^2$  haben die o. g. Bedeutung)

Dazu wird Cyanurchlorid (II) gelöst oder suspendiert und mit der Verbindung III bei Reaktionstemperaturen unter  $10^\circ C$  versetzt. Es wird intensiv gerührt. Der freigesetzte Chlorwasserstoff wird mit einer geeigneten Base abgefangen. Die Umsetzung erfolgt unter ständiger Kontrolle des pH-Wertes, der bei 7 gehalten wird. Nach der Zugabe der äquivalenten Basenmenge ändert sich der pH-Wert nur noch sehr langsam. Ohne die Temperatur zu erhöhen, wird noch 30 Minuten gerührt. Es bildet sich ein meist gut kristallisierender Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser, danach mit Methanol und anschließend mit Ether gewaschen wird. Das dadurch rasch zu trocknende Reaktionsprodukt ist verhältnismäßig stabil. Es kann aus Nitromethan oder anderen, möglichst wasserfreien Lösungsmitteln umkristallisiert werden. Eventuell vorhandene Hydrolyseprodukte sind in Nitromethan kaum löslich.

Es ist bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Verbindungen I von Vorteil, daß auch die Salze der Imino-oxadiazoline III eingesetzt werden können. Diese bilden sich bei deren Synthese nach bekannten Methoden. Sie können ohne Reinigung in äquivalenter Menge direkt eingesetzt werden. Es ist dann die Menge des Säureakzeptors zu verdoppeln.

Unter diesen Bedingungen ist es möglich, selbst bisher nicht isolierbare 3,5-Dialkyl-2-imino-1,3,4-oxadiazoline mit dem Cyanurchlorid umzusetzen.

Ein geringer Cyanurchloridüberschuß führt zu Ausbeuteerhöhung bis zu etwa 5%. Es ist dann allerdings eine sorgfältige Reinigung des Rohproduktes erforderlich.

Verbindungen mit  $R^3 = OH$  und  $R^4 = Cl$  werden erfindungsgemäß nach dem oben genannten Verfahren hergestellt, indem nach Zugabe der äquivalenten Menge des Säureakzeptors noch 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird.

Verbindungen mit  $R^3 = Cl$  und  $R^4 = Amin$  werden erfindungsgemäß in einer Verfahrensvariante aus I hergestellt, indem dieses in einem Lösungsmittel, vornehmlich Propanon, mit dem entsprechenden Amin und danach mit der äquivalenten Menge eines Säureakzeptors versetzt wird. Bei Erhöhung der Menge des Säureakzeptors können auch die Salze der Amine eingesetzt werden. Die Einhaltung der optimalen Reaktionstemperatur ist wesentlich für die Reinheit des Reaktionsproduktes.

Verbindungen mit  $R^3$  und  $R^4 = \text{Amin}$  werden erfindungsgemäß analog der vorgenannten Verfahrensvariante erhalten. Dazu wird die Aminmenge verdoppelt und die Reaktion beim Siedepunkt des Propanons durchgeführt. Schwach nucleophile Amine, wie Nitroaniline, werden in siedendem Dioxan zur Reaktion gebracht.

Verbindungen mit  $R^3$  und  $R^4 = \text{Hydrazin}$  werden erfindungsgemäß durch Umsetzung von I ( $R^3 = R^4 = \text{Cl}$ ) mit der äquivalenten Menge Hydrazinhydrat in Propanon bei 50°C erhalten. Dabei bilden sich zunächst Dihydrochloride, aus denen mit einer geeigneten Base, z. B. Kaliumhydrogencarbonat, die Zielverbindung freigesetzt werden kann.

Verbindungen mit  $R^3 = \text{Cl}$  und  $R^4 = (\text{Alkyl, Aryl})\text{-oxy- oder -thiogruppe}$  werden erfindungsgemäß durch Umsetzung von I ( $R^3, R^4 = \text{Cl}$ ) mit den entsprechenden Phenolaten, Alkoholaten oder Thiolaten in siedendem Propanon oder Dioxan erhalten. Die Verbindungen der Formel I zeigen biologische Aktivität. Vertreter dieser Stoffklasse eignen sich als Wachstumsregulatoren, Pflanzenschutzmittel oder als Pharmaka.

Die Erfindung soll nachfolgend durch Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

#### Ausführungsbeispiel 1; I; $R^1 = R^2 = \text{Phenyl}$ ; $R^3 = R^4 = \text{Chlor}$

0,1 Mol Cyanurchlorid wird in 500 ml Propanon gelöst. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt. Unter intensivem Rühren wird nach und nach 0,1 mol 2-Imino-3,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazolin zugegeben. Die Temperatur darf dabei nicht über 10°C steigen. Danach wird eine etwa 20%ige Lösung von 0,1 mol Natriumhydroxid in Wasser so zugetropft, daß der pH-Wert zwischen 5 und 8 und die Temperatur unter 10°C gehalten werden. Anschließend wird noch 30 min gerührt. Die ausgefallene Substanz wird abgesaugt. Sie wird bis zur neutralen Reaktion des Filtrates mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird mit Methanol zu einem Brei verrührt. Es wird wieder abgesaugt. Diese Prozedur wird wiederholt. Das Reaktionsprodukt wird im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 212–213°C. Die Ausbeute beträgt 59%.

#### Ausführungsbeispiel 2; I; $R^1 = R^2 = \text{Methyl}$ ; $R^3 = R^4 = \text{Chlor}$

0,1 Mol 2-Amino-5-methyl-1,3,4-oxadiazol werden mit 0,2 mol frisch gereinigtem Dimethylsulfat versetzt. Das Gemisch wird bis zur Homogenisierung gerührt und 2 Tage im verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Danach wird dreimal mit je 50 ml wasserfreiem Ether überschüssiges Dimethylsulfat herausgewaschen. Die Etherlösung wird nach intensivem Rühren vom Bodensatz durch Dekantieren getrennt. Der Rückstand wird mit 300 ml Propanon verrührt und das Gemisch auf 0°C gekühlt. Es wird danach zur Lösung von 0,1 mol Cyanurchlorid in 300 ml Propanon gegeben, wobei intensiv gerührt wird. Bei der Zugabe muß die Reaktionstemperatur unter 5°C gehalten werden. Anschließend werden 0,2 mol Kaliumcarbonat, gelöst in 100 ml Wasser unter Rühren im Verlaufe einer Stunde zugetropft. Nach weiteren 30 min wird abgesaugt. Der Rückstand wird mehrmals mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Das Reaktionsprodukt wird im Vakuum rasch getrocknet und aus wasserfreiem Methanol umkristallisiert.

Schmelzpunkt: 160–162°C, Ausbeute: 40%

#### Ausführungsbeispiel 3; I; $R^1, R^2 = \text{Alkyl oder Aryl}$ ; $R^3 = R^4 = \text{Cl}$

0,1 Mol des frisch hergestellten Oxadiazoliniumsalzes werden mit der gesättigten Lösung von 0,2 mol Kaliumcarbonat bei 0–5°C rasch verrührt und das Gemisch zu der bei 0°C gehaltenen Lösung von 0,1 mol Cyanurchlorid in 500 ml Propanon gegeben. Während noch 30 min gerührt wird, muß die Temperatur unter 10°C bleiben. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die in Alkohol leicht löslichen Reaktionsprodukte werden nutschenfeucht in der gerade notwendigen Menge siedendem Ethanol gelöst. Geringe Anteile an Nebenprodukten werden durch Dekantieren oder Absaugen entfernt. Danach wird in Eis gekühlt. Der scharf abgesaugte Niederschlag wird im Vakuum rasch getrocknet. Schmelzpunkte und Ausbeuten sind aus den Tabellen 1 bis 3 zu entnehmen.

#### Ausführungsbeispiel 4; I; $R^3 = \text{Hydroxy}$ ; $R^4 = \text{Chlor}$

Der Reaktionsansatz nach Ausführungsbeispiel 3 wird nach der Umsetzung der Komponenten auf 20°C erwärmt und weitere 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Reaktionsprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert (Tabelle 6).

#### Ausführungsbeispiel 5; I; $R^3 = \text{Chlor}$ ; $R^4 = \text{Alkylamin}$

0,02 Mol des nach Ausführungsbeispiel 1, 2 oder 3 hergestellten Dichlor-oxadiazolinylidenamino-s-triazins werden in 200 ml Propanon suspendiert. Danach werden bei Zimmertemperatur 0,02 mol des entsprechenden Alkylamins in 100 ml Propanon gelöst und tropfenweise innerhalb von 10 min unter ständigem Rühren in die Suspension des Triazinderivates (I) gegeben. Es wird noch eine Stunde gerührt. Dabei wird meist der Reaktionsansatz homogen. Gegebenenfalls wird bis zum Siedepunkt des Propanons erwärmt bzw. ungelöste Substanz abgetrennt. Mit einer Lösung von 0,02 mol Kaliumhydrogencarbonat in 100 ml Wasser wird der Reaktionsansatz neutralisiert. Nach mehrstündigem Stehen wird das disubstituierte Chlortriazin abgetrennt. Eine Reinigung ist meist nicht erforderlich. Gegebenenfalls wird aus Propanol umkristallisiert (Tabelle 4, Nr. 1 bis 15). Wird anstelle des isolierten I die Umsetzung mit dem Reaktionsansatz 1, 2 oder 3 durchgeführt, ist die Ausbeute niedriger.

#### Ausführungsbeispiel 6; I; $R^3 = R^4 = \text{Alkylamin}$

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgt analog Ausführungsbeispiel 5 mit dem Unterschied, daß die doppelte Menge des entsprechenden aliphatischen Amins eingesetzt und die Reaktion unter Rückfluß beim Siedepunkt des Propanons durchgeführt wird. Zur Neutralisation ist ebenfalls die doppelte Menge des Säureakzeptors einzusetzen (Tabelle 5, Nr. 1 bis 3).

**Ausführungsbeispiel 7;** I; R<sup>3</sup> = Chlor; R<sup>4</sup> = Arylamin

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgt analog Ausführungsbeispiel 5. Nach der Zugabe des entsprechenden Arylamins werden aber unter Rühren 0,02 mol Natriumhydroxid in konzentrierter, wäßriger Lösung zugetropft. Die Reaktionstemperatur wird auf 50°C erhöht. Nach etwa einer Stunde stellt sich ein pH-Wert von 7 ein. Nun wird abgesaugt und der Rückstand mit Wasser und danach mit wenig Methanol gewaschen. Umkristallisiert wird aus Dioxan-Wasser-Mischungen (Tabelle 4, Nr. 16 bis 19).

**Ausführungsbeispiel 8;** I; R<sup>3</sup> = Chlor; R<sup>4</sup> = Phenylamin

Dichlor-oxadiazolinyliiden-triazin wird mit der 4- bis 10fachen Menge Anilin vermischt: Es tritt rasch eine deutliche Erwärmung ein. Nach dem Abkühlen wird mit Ether oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel das überschüssige Anilin entfernt und der Rückstand mit Wasser und danach mit Methanol gewaschen (Tabelle 4, Nr. 16 bis 19).

**Ausführungsbeispiel 9;** I; R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = Arylamin

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgt analog dem Ausführungsbeispiel 8 mit dem Unterschied, daß nach dem Abklingen der exothermen Reaktion noch 24 Stunden im Ölbad auf 100°C erhitzt wird, oder der Ansatz 7 Tage bei Zimmertemperatur stehen bleibt. Aufgearbeitet wird wie beim Ausführungsbeispiel 8 (Tabelle 5, Nr. 4).

**Ausführungsbeispiel 10;** I; R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = Hydrazin

0,02 Mol des Dichlor-oxadiazolinyliiden-triazins werden in 150 ml Propanon gegeben oder es wird ein entsprechender Ansatz nach Ausführungsbeispiel 1, 2 oder 3 weiterverarbeitet. Zu diesem Gemisch werden 0,04 mol 86%iges Hydrazinhydrat gerührt. Danach wird die Reaktionstemperatur auf 50°C erhöht und etwa 60 min lang gehalten. Nach dem Abkühlen wird mit 10%iger Kaliumcarbonatlösung neutralisiert. Der nach einigen Stunden ausfallende Niederschlag wird abgetrennt, mit Wasser und danach mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus dem ersten Filtrat kann nach dem Abdestillieren des Propanons noch etwa 5 bis 10% an Reaktionsprodukt erhalten werden (Tabelle 5, Nr. 5).

**Ausführungsbeispiel 11;** I; R<sup>3</sup> = Chlor; R<sup>4</sup> = Phenoxy

0,02 Mol Natriumhydroxid werden mit 0,02 mol Phenol und etwa 1 ml Wasser bis zur Homogenisierung bei 60°C bis 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das so erhaltene Natriumphenolat in warmen Methanol gelöst und mit der Mischung von 0,02 mol Dichlor-oxadiazolinyliiden-amino-triazin und 150 ml Propanon bei 50°C 30 bis 60 min gerührt. Danach wird bei schwachem Vakuum der größte Teil des Lösungsmittels ebenfalls bei 50°C abdestilliert. Der Rückstand wird mit etwa 100 ml Wasser versetzt. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert (Tabelle 5, Nr. 6).

**Tabelle 1** R<sup>2</sup> = Methyl; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = Chlor

Nr.	R <sup>1</sup>	Fp (°C)	Ausbeute (%)
1	Methyl	160–162	40
2	Ethyl	168–169	46
3	i-Propyl	100–109	42
4	n-Propyl	105–107	42
5	i-Butyl	99–102	40
6	n-Butyl	97–99	38
7	Hexyl	68–72	21
8	Pentadecyl	45–48	27
9	Heptadecyl	43–47	15
10	Cyclohexyl	75–78	22
11	Benzyl	167–169	57
12	Phenyl	231–233	84
13	4-Methoxyphenyl	280–282	72
14	4-Tolyl	259–263	72
15	2-Hydroxyphenyl	233–236	58
16	2-Chlorphenyl	212–213	64
17	3-Chlorphenyl	261–263	79
18	4-Chlorphenyl	252–254	80
19	4-Bromphenyl	288–290	78
20	2-Cyanophenyl	246–249	62
21	3-Cyanophenyl	255–259	70
22	4-Cyanophenyl	260–263	66
23	2-Nitrophenyl	Zers.	69
24	3-Nitrophenyl	Zers.	82
25	4-Nitrophenyl	Zers.	90

Tabelle 2 R<sup>2</sup> = Ethyl; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = Chlor

Nr.	R <sup>1</sup>	Fp (°C)	Ausbeute (%)
1	Phenyl	183–184	81
2	4-Methoxyphenyl	208–211	70
3	4-Tolyl	195–197	66
4	2-Chlorphenyl	164–167	65
5	3-Chlorphenyl	181–183	75
6	4-Chlorphenyl	199–202	78
7	2-Nitrophenyl	Zers.	59
8	3-Nitrophenyl	Zers.	71
9	4-Nitrophenyl	Zers.	74

Tabelle 3 R<sup>2</sup> = Phenyl; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = Cl

Nr.	R <sup>1</sup>	Fp (°C)	Ausbeute
1	Methyl	158–159	85
2	Ethyl	132–135	79
3	i-Propyl	122–124	71
4	n-Propyl	119–120	76
5	Phenyl	212–213	59
6	4-Methoxyphenyl	236–238	57
7	4-Tolyl	222–224	52
8	2-Chlorphenyl	224–225	55
9	3-Chlorphenyl	229–231	61
10	4-Chlorphenyl	242–244	61
11	4-Carbomethoxyphenyl	260–262	49

Tabelle 4 R<sup>2</sup> = Methyl, R<sup>3</sup> = Chlor

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	Fp (°C)	Ausbeute (%)
1	Ethyl	Ethylamino	104–107	92
2	Ethyl	Diethylamino	102–103	94
3	Phenyl	Methylamino	215–216	90
4	Phenyl	Ethylamino	146–148	94
5	Phenyl	i-Propylamino	168–171	93
6	Phenyl	n-Propylamino	174–175	90
7	Phenyl	i-Butylamino	161–165	88
8	Phenyl	Benzylamino	195–198	88
9	Phenyl	2-Hydroxyethylamino	158–162	84
10	Phenyl	Dimethylamino	218–220	95
11	Phenyl	Diethylamino	154–155	96
12	Phenyl	Di-i-butylamino	136–138	98
13	Phenyl	Piperidino	181–184	89
14	4-Tolyl	Diethylamino	162–163	88
15	4-Nitrophenyl	Diethylamino	160–161	90
16	Phenyl	Phenylamino	295–297	65
17	4-Tolyl	Phenylamino	277–282	67
18	4-Chlorphenyl	Phenylamino	276–281	68
19	4-Nitrophenyl	Phenylamino	Zers.	62

Tabelle 5 R<sup>1</sup> = Phenyl, R<sup>2</sup> = Methyl

Nr.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Fp (°C)	Ausbeute (%)
1	Dimethylamino	Dimethylamino	212–214	84
2	Dimethylamino	Diethylamino	191–193	84
3	Dimethylamino	Diethylamini	188–190	81
4	Phenylamino	Phenylamini	270–275	22
5	Hydrazino	Hydrazino	147–151	65
6	Chlor	Phenoxy	169–173	16

Tabelle 6 R<sup>3</sup> = Chlor, R<sup>4</sup> = Hydroxy

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	Fp (°C)	Ausbeute (%)
1	Ethyl	Methyl	152-156	85
2	Phenyl	Methyl	222-224	88
3	3-Nitrophenyl	Methyl	Zers.	69
4	4-Chlorphenyl	Methyl	238-241	72
5	4-Tolyl	Methyl	226-236	91
6	4-Methoxyphenyl	Methyl	228-233	95
7	Phenyl	Phenyl	220-224	80
8	4-Chlorphenyl	Phenyl	228-235	77
9	4-Methoxyphenyl	Phenyl	225-230	90