

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **267 730 A1**

4(51) C 07 D 271/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) W P C 07 D / 310 087 3

(22) 08.12.87

(44) 10.05.89

(71) Pädagogische Hochschule „Dr. Theodor Neubauer“ Erfurt/Mühlhausen, Nordhäuser Straße 63, Erfurt, 5084, DD

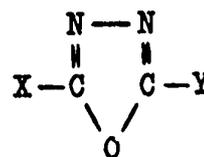
(72) Just, Manfred, Prof. Dr. sc. Dipl.-Chem.; Koch, Roland, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Langer, Roselore, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von 2,5-di-(aryl,aryloxy)-substituierten 1,3,4-Oxadiazolen

(55) 1,3,4-Oxadiazole, chemische Industrie, Landwirtschaft, Phosphor(V)-chlorid, Cyclisierung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,5-disubstituierten 1,3,4-Oxadiazolen der allgemeinen Formel I, in der X und Y Aryloxyreste bzw. X einen Aryl- und Y einen Aryloxyrest bedeuteten. Anwendungsgebiete der Erfindung sind die chemische Industrie und die Landwirtschaft. Erfindungsgemäß werden N,N'-Di-(aryloxycarbo)- bzw.

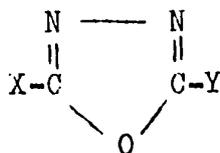
N-Arylcarbo-N'-aryloxycarbo-hydrazine in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Phosphor(V)-oxidchlorid, mit Phosphor(V)-chlorid durch Erhitzen unter Rückfluß bzw. auf Temperaturen bis maximal 170°C cyclisiert. Formel I



I

Patentanspruch:

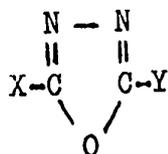
Verfahren zur Herstellung von 2,5-disubstituierten 1,3,4-Oxadiazolen der allgemeinen Formel I,



in der X und Y Aryloxyreste oder in der X ein Aryl- und Y ein Aryloxyrest bedeutet, **dadurch gekennzeichnet**, daß N,N'-Di(aryloxycarbo)hydrazine bzw. N-Arylcarbo-N'-aryloxycarbo-hydrazine in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Phosphor(V)-oxidchlorid mit Phosphor(V)-chlorid 3 bis 6 Stunden unter Rückfluß bzw. bei maximal 170°C erhitzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

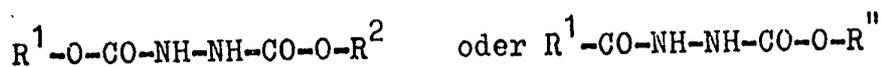
Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von 2,5-di-(aryl, aryloxy)substituierten 1,3,4-Oxadiazolen der allgemeinen Formel I



in der X und Y einen Aryloxyrest, bzw. X einen Aryl- und Y einen Aryloxyrest bedeuten. Diese Verbindungen sind bisher nicht bekannt. Sie können als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Anwendungsgebiete der Erfindung sind somit die chemische Industrie und die Landwirtschaft.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die dehydratisierende Cyclisierung mittels wasserentziehender Mittel ist eine Methode der Herstellung von 1,3,4-Oxadiazolen aus acylierten bzw. diazylierten Hydrazinen, Nebenreaktionen bedingen dabei mäßige Ausbeuten und begrenzen die Anwendung (Grekov, A. P.: Z. obs. Chim. 33 [1963], 1552; Grekov, A. P.: Poluchenia Chim. 7 [1963] 92; Hayes, N. u. a.: J. Amer. chem. Soz. 77 [1955] 810). Diese bekannten Verfahren versagen, wenn anstelle der bisher eingesetzten N,N'-Dicarbonsäurehydrazide analoge Kohlensäurederivate



II

III

wobei R¹ und R² Aryl bzw. substituiertes Aryl bedeuten, umgesetzt werden sollen. Zur Herstellung der Verbindungen I sind andere effektive Methoden nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die Verbindungen I mit unterschiedlichen Substituenten in guten Ausbeuten herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß werden die Verbindungen I durch Cyclisierung von N,N'-Di(aryloxycarbo)hydrazinen(II) bzw. N-Arylcarbo-N'-aryloxycarbo-hydrazinen(III) mit Phosphor(V)-chlorid in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Phosphor(V)-oxidchlorid hergestellt.

Die Reaktionspartner werden gründlich verrieben. Es ist zweckmäßig, dabei eine geringe Menge eines Lösungsmittels wie Tetrachlormethan, Dichlorbenzen oder vorzugsweise Phosphor(V)-oxidchlorid zuzugeben. Es wird im Heizbad unter Rückfluß bzw. auf maximal 170°C erhitzt. Die Reaktionszeit beträgt 3 bis 6 Stunden. Danach wird im Vakuum alles Flüchtige bei 100°C Heizbadtemperatur abdestilliert. Das Destillat kann als Lösungsmittel für weitere Ansätze Verwendung finden. Der Rückstand wird portionsweise in ein Eis-Wasser-Gemisch gerührt. Bei kleineren Ansätzen ist es zweckmäßiger, rasch ein Eis-Wasser-Gemisch in einer Menge von etwa dem 5fachen Volumen des Destillationsrückstandes einzurühren. Das Reaktionsprodukt I scheidet sich nach kurzer Zeit als wasser- und säureunlösliche Verbindung ab. Es wird abgetrennt und mit Wasser, Alkalicarbonatlösung und wiederholt mit Wasser gewaschen. Die Rohprodukte sind häufig gelb bis braun gefärbt. Sie werden

aus Alkohol oder Alkohol-Wasser-Mischungen umkristallisiert. Einige Verbindungen I bilden beim Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol Hydrate, die das Wasser erst bei längerem Erhitzen am besten im Vakuum abgeben.

Vertreter der Stoffklasse I zeigen biologische Aktivität. Sie können als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Andere eignen sich als Scintillatoren.

Ausführungsbeispiel 1 (Verbindung 4 der Tabelle)

51 g (0,2 mol) N,N'-Di(phenoxy-carbo)hydrazin werden mit 40 ml Phosphoroxidchlorid und 120 g Phosphor(V)-chlorid verrührt. Dann wird bei Feuchtigkeitsabschluß und Rückflußkühlung 4 Stunden im 170°C heißen Ölbad erhitzt. Nach dem Abkühlen des Ölbad auf etwa 100°C wird im Vakuum das Phosphoroxidchlorid abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird zum Rückstand ein Gemisch von 300g fein zerkleinertem Eis und 300ml Wasser gerührt. Nach dem Schmelzen des Eises wird das schwachgefärbte Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Wasser und danach mit 5%iger Kaliumcarbonatlösung gewaschen. Anschließend wird mit Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat neutral ist. Die scharf abgesaugte, aber noch feuchte Substanz wird aus wenig Ethanol umkristallisiert. Die an der Luft getrocknete Verbindung enthält noch 1 mol Wasser. Im Unterschied zur wasserfreien Substanz, die im Bereich 3100 bis 3500 cm⁻¹ im IR-Spektrum keine Absorption zeigt, weist die wasserhaltige dort mehrere mittelstarke Absorptionsbanden auf.

Man erhält 18,5g (36%) 2,5-Diphenoxy-1,3,4-oxadiazol mit einem Schmelzpunkt bei 63–64°C.

In gleicher Weise werden die in der Tabelle aufgeführten Verbindungen hergestellt.

Ausführungsbeispiel 2(Verbindung 2 der Tabelle)

27g (0,1 mol) N-Benzoyl-N'-carbo-o-tolyloxy-hydrazin werden mit 20ml Phosphoroxidchlorid und 60g Phosphor(V)-chlorid verrührt. Es wird 3 Stunden unter Rückfluß im 170°C heißen Ölbad erhitzt. Danach wird wie bei Ausführungsbeispiel 1 aufgearbeitet. Es scheidet sich ein gelblicher, schmieriger Niederschlag ab, der nach dem Waschen mit Wasser in wenig siedendem Ethanol gelöst wird. Die heiße Lösung wird filtriert und tropfenweise mit heißem Wasser versetzt, bis eine Trübung auftritt. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich 7,8g 2-Phenyl-5-o-tolyloxy-1,3,4-oxadiazol ab. Die Verbindung schmilzt im Bereich von 63 bis 65°C.

2,5-Disubstituierte 1,3,4-Oxadiazole

Nr.	R ¹	R ²	Summenformel	Molmasse	Fp (C)	Ausbeute (%) ¹
1	Phenyl	Phenoxy	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₂ · H ₂ O	256,26	50–51	30
2	Phenyl	o-Tolyloxy	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂ · 2 H ₂ O	288,30	63–65	28
3	Phenyl	Naphth-2-oxy	C ₁₈ H ₁₂ N ₂ O ₂ · H ₂ O	306,31	56–58	31
4	Phenoxy	Phenoxy	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₃	254,25	63–64	36
5	o-Tolyloxy	o-Tolyloxy	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₃	300,31	51–53	35
6	p-Chlorphenoxy	p-Chlorphenoxy	C ₁₄ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₃	323,14	114–115	54
7	p-Bromphenoxy	p-Bromphenoxy	C ₁₄ H ₈ Br ₂ N ₂ O ₃	412,05	104–105	46
8	p-Iodphenoxy	p-Iodphenoxy	C ₁₄ H ₈ I ₂ N ₂ O ₃	506,04	163–165	44
9	Naphth-2-oxy	Naphth-2-oxy	C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₃ · 3 H ₂ O	408,42	60–61	30