



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 267 982 A1

4(51) C 07 D 271/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 D / 310 447 6	(22)	15. 12. 87	(44)	17. 05. 89
------	-----------------------	------	------------	------	------------

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

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

(54)	Verfahren zur Herstellung von 5-substituierten 1,3,4-Oxadiazolin-2-onen
------	---

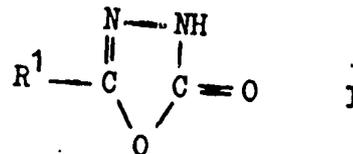
(55) 1,3,4-Oxadiazolin-2-one, chemische Industrie, Landwirtschaft, N-Aryl-N'-arylcarboxyhydrazine, Phosphor(V)-chlorid, Cyclisierung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 5-substituierten 1,3,4-Oxadiazolin-2-onen der allgemeinen Formel I, in der R¹ einen aromatischen Rest mit einem oder mehreren stark elektronenanziehenden Substituenten wie Halogen, Nitro, Sulfo, Carboxy oder Cyano bedeutet.

Anwendungsgebiete sind die chemische Industrie und die Landwirtschaft. Die Herstellung der Verbindungen I erfolgt durch Cyclisierung von N-Acyl-N'-arylcarboxyhydrazinen der allgemeinen Formel II

$$R^1 - CO - NH - NH - CO - O - R^2,$$

in der R¹ die o. g. Bedeutung hat und R² Aryl oder substituiertes Aryl bedeutet, in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Phosphor(V)-oxidchlorid, mit Phosphor(V)-chlorid. Die erfindungsgemäße Umsetzung erfolgt durch 1–2stündiges Erhitzen auf 100–120°C.
Formel I

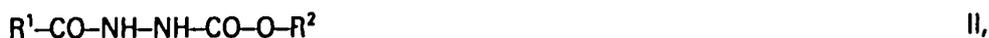


Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von 5-substituierten 1,3,4-Oxadiazolin-2-onen der allgemeinen Formel I



in der R¹ einem aromatischen Rest mit einem oder mehreren stark elektronenanziehenden Substituenten wie Halogen, Nitro, Sulfo, Carboxy oder Cyano bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß N-Aryl-N'-aryloxycarbohydrazine der allgemeinen Formel II



in der R¹ die o. g. Bedeutung hat und R² Aryl und substituiertes Aryl bedeutet, in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Phosphor(V)-oxidchlorid, mit Phosphor(V)-chlorid 1-2 Stunden auf 100-120°C erhitzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von 5-substituierten 1,3,4-Oxadiazolin-2-onen der allgemeinen Formel I



in der R¹ einen aromatischen Rest mit einem oder mehreren stark elektronenanziehenden Substituenten wie Halogen, Nitro, Sulfo, Carboxy oder Cyano, bedeutet. Die Verbindungen I können als Pflanzenschutzmittel oder Pharmaka eingesetzt werden bzw. sind Ausgangsverbindungen zur Herstellung von derartigen Präparaten. Anwendungsgebiet sind somit die chemische Industrie und die Landwirtschaft.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Verbindungen I werden vornehmlich durch Reaktion von entsprechenden Acylhydrazinen, R-CO-NH-NH₂, mit Phosgen hergestellt. Die Produkte dieser Umsetzung fallen meist nur in mäßigen Ausbeuten an (Freund, M. u. a.: Ber. dtsch. chem. Ges. 21 [1888] 2456; Wieland, H. u. a.: Liebigs Ann. Chem. 452 [1927] 1). Ihre Herstellung erfordert die für den Einsatz von Phosgen notwendigen Sicherheitsmaßnahmen.

Die Cyclisierung von Acylsemicarbaziden (Dornow, K.: Chem. Ber. 82 [1949] 121; Dornow, K. u. S. Lüpfer: Arch. Pharmaz. 288 [1955] 311) bringt gegenüber der Phosgenierung keine Vorteile, da die Reaktionsprodukte sehr uneinheitlich sind.

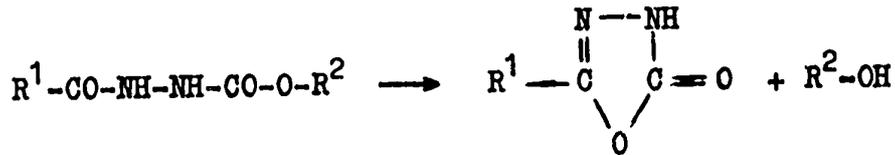
Die Synthese von 1,3,4-Oxadiazolonen auf der Basis von 2-Nitrosimino-1,3,4-oxadiazolinen ist sehr effektiv, ist aber nur für 3,5-disubstituierte Oxadiazole anwendbar (Gehlen, H. u. P. Demin: Z. Chem. 8 [6] [1968] 221).

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die Verbindungen I auf einem einfachen Wege herzustellen, bei dem nicht die Anwendung von Phosgen erforderlich ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Bei der dehydratisierenden Cyclisierung bilden sich aus N,N'-Diacylhydrazinen die entsprechenden 2,5-disubstituierten 1,3,4-Oxadiazole. Im Unterschied dazu werden erfindungsgemäß N-Acyl-N'-aryloxycarbohydrazine (II), wobei R¹ die oben genannte Bedeutung hat und R² Aryl oder substituiertes Aryl bedeutet, mit Phosphor(V)-chlorid unter Bildung von 5-substituierten 1,3,4-Oxadiazolin-2-onen (I) umgesetzt:



II

I

Dazu wird ein gut verriebenes Gemisch von II mit Phosphor(V)-chlorid, gegebenenfalls mit einem geringen Zusatz eines Lösungsmittels, vornehmlich Phosphor(V)-oxidchlorid, 1 bis 2 Stunden auf 100 bis 120°C erhitzt. Gebildetes bzw. als Lösungsmittel eingesetztes Phosphor(V)-oxidchlorid wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit einem Eis-Wasser-Gemisch verrührt. Die Verbindungen I werden nach der Abtrennung aus einem organischen Lösungsmittel, vornehmlich Alkohol umkristallisiert.

Für den Ablauf der Reaktion ist der Substituent R² dagegen ohne wesentliche Bedeutung. Es können deshalb die präparativ und ökonomisch brauchbarsten Substituenten in die verhältnismäßig leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen II eingeführt werden.

Vertreter der Stoffklasse I zeigen biologische Aktivität. Sie können beispielsweise als Pflanzenschutzmittel oder als Pharmaka eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiel

30g N-(4-Nitrobenzoyl)-N'-phenoxy-carbo-hydrazin werden mit 100g Phosphor(V)-chlorid und 20g Phosphor(V)-oxidchlorid gründlich verrieben und 1 Stunde in einem 110°C heißen Bad erhitzt. Dann wird im Vakuum bei gleicher Temperatur alles Flüchtige abdestilliert. Der Rückstand wird in ein Gemisch aus 100g fein zerkleinertem Eis und 200ml Wasser gerührt. Es wird abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Das Reaktionsprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 11g 5-(4-Nitro-phenyl)-1,3,4-oxadiazolin-2-on vom Schmelzpunkt 210-212°C. Das entspricht einer Ausbeute von 55%. Die Ausbeuteänderung ist gering, wenn analoge Verbindungen II mit anderen Aryloxyresten eingesetzt werden, z. B.:

R ² = 4-Chlor-phenyl	Ausbeute: 68 %
= 2-Nitro-phenyl	Ausbeute: 53 %
= 2-Methyl-phenyl	Ausbeute: 58 %
= Naphth-2-yl	Ausbeute: 47 %