

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 271 906 A1

4(51) C 07 F 7/10
C 07 D 271/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C:07 F / 315 833 5	(22)	17.05.88	(44)	20.09.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

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

(72)	Just, Manfred, Prof. Dr. sc. nat.; Seiler, Volker, Dr. rer. nat., DD				
------	--	--	--	--	--

(54)	Verfahren zur Herstellung von silylierten 5-substituierten 2-Amino-1,3,4-oxadiazolen				
------	--	--	--	--	--

(55) Herstellung, 2-Amino-1,3,4-oxadiazole, chemische Industrie, Lösungsmittel (Alkyl,aryl)halogensilane

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von silylierten 5-substituierten 2-Amino-1,3,4-oxadiazolen der allgemeinen Formeln I bis IV (siehe Formelblatt). Anwendungsgebiet der Erfindung ist die chemische Industrie.

Erfindungsgemäß werden die Verbindungen I bis IV hergestellt, indem man 5-substituierte 2-Amino-1,3,4-oxadiazole der allgemeinen Formel V (siehe Formelblatt), in der R¹ die o. g. Bedeutung hat, in einem inerten Lösungsmittel mit Alkyl- bzw. Arylhalogensilanen Si(R²)₃X (X = Halogen) in Gegenwart eines tertiärenamins umsetzt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von silylierten 5-substituierten 2-Amino-1,3,4-oxadiazolen bzw. -1,3,4-oxadiazolinen der allgemeinen Formeln I bis IV (siehe Formelblatt), in denen R^1 einen ggf. substituierten Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Cycloalkyl- oder Heteroarylrest und R^2 einen Alkyl- oder Arylrest bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß 5-substituierte 2-Amino-1,3,4-oxadiazole der allgemeinen Formel V (siehe Formelblatt), in der R^1 die oben genannte Bedeutung hat, in einem inerten Lösungsmittel mit Alkyl- oder Arylhalogensilan in Gegenwart eines tertiären Amins umgesetzt werden und ggf. danach eine Isomerisierung erfolgt.
2. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I und III (siehe Formelblatt) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen V in Toluol mit Alkyl- oder Arylchlorsilan $Si(R^2)_3Cl$ in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt werden.
3. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I (siehe Formelblatt) nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß äquivalente Mengen von 2-Amino-1,3,4-oxadiazol (V), Alkyl- oder Arylchlorsilan $Si(R^2)_3Cl$ und Triethylamin in siedendem Toluol während 1 bis 3 Stunden, vorzugsweise 1,5 Stunden, umgesetzt werden.
4. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen III (siehe Formelblatt) nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das 2-Amino-1,3,4-oxadiazol (V) mit einem 2- bis 5fachen Überschuß an Alkyl- oder Arylchlorsilan $Si(R^2)_3Cl$ und Triethylamin in siedendem Toluol während 1 bis 3 Stunden umgesetzt wird.
5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen II und IV (siehe Formelblatt) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Anspruch 3 erhaltenen Verbindungen I bzw. die gemäß Anspruch 4 erhaltenen Verbindungen III, ggf. nach Lösen in einem inerten Lösungsmittel, 2 bis 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Substitution von 5-substituierten 2-Amino-1,3,4-oxadiazolen (V) mit einem oder zwei Silylresten. Dabei werden Verbindungen der allgemeinen Formel I bis IV hergestellt (siehe Formelblatt), wobei R^1 einen ggf. substituierten Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Cycloalkyl- oder Heteroarylrest und R^2 Alkyl- oder Arylreste bedeuten. Diese Verbindungen sind bisher nicht bekannt. Anwendungsgebiet der Erfindung ist die chemische Industrie.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Silylierungen an 2-Amino-1,3,4-oxadiazolen wurden bisher nicht beschrieben. Die Reaktivität der Ausgangsverbindungen erfordert für eine solche Synthese besondere Bedingungen, die weder der bisher bekannten Alkylierung (DDR WP 52668) noch der Acylierung (DD 137 103; SU 1074872; SU 1092 156) von 2-Amino-1,3,4-oxadiazolen entsprechen.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die Verbindungen der allgemeinen Formeln I bis IV (siehe Formelblatt) in einem relativ einfachen Verfahren und für Folgereaktionen ausreichend einheitlich und mit einem geringen Anfall an Abprodukten herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Verbindungen der allgemeinen Formeln I und III (siehe Formelblatt) werden erfindungsgemäß durch Umsetzung von 5-substituierten 2-Amino-1,3,4-oxadiazolen der allgemeinen Formel V (siehe Formelblatt), in der R^1 die o. g. Bedeutung hat, in einem inerten Lösungsmittel mit (Alkyl,aryl)halogensilanen $Si(R^2)_3X$ ($X = \text{Halogen}$) in Gegenwart eines tertiären Amins erhalten. Eine bevorzugte Variante ist die Umsetzung der Verbindung V in Toluol mit Chlortrimethylsilan in Gegenwart von Triethylamin.

Der Einsatz des Triethylamins hat den Vorteil, daß es relativ einfach in das Verfahren zurückgeführt werden kann. Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung wird zunächst das 2-Imino-3-tri(alkyl,aryl)silyl-1,3,4-oxadiazolin (I) gebildet. Diese Reaktion ist bei der Siedetemperatur des Toluols nach 1 bis 3 Stunden, vorzugsweise nach 1,5 Stunden, abgeschlossen. Das als Nebenprodukt entstandene Salz des tertiären Amins und eventuell nicht umgesetztes 2-Amino-1,3,4-oxadiazol werden durch Absaugen abgetrennt. Aus dem Filtrat werden durch Destillation Lösungsmittel und gegebenenfalls noch vorhandenes tertiäres Amin bzw. (Alkyl,aryl)halogensilan entfernt. Vakuumdestillation des Rückstandes liefert die reine Verbindung I. Die Bildung der Verbindungen III erfolgt durch analoge Umsetzung der Verbindungen I mit weiterem (Alkyl,aryl)halogensilan in

Gegenwart von tertiärem Amin in einem inerten Lösungsmittel. Die Verbindung III kann aber einfacher durch Reaktion der Verbindungen V mit einem Überschuß an (Alkyl,aryl)halogensilan und einem Überschuß an tertiärem Amin in einem inerten Lösungsmittel entsprechend der oben beschriebenen Synthese der Verbindungen I durch etwa 2stündiges Erhitzen in einem Einstufenverfahren erhalten werden.

Die Verbindungen I sind fast unabhängig von dem Substituenten R¹ instabil. Sie isomerisieren sich in 2 bis 48 Stunden zu den unter Ausschluß von Feuchtigkeit lagerfähigen Verbindungen der allgemeinen Formel II (siehe Formelblatt). Die Isomerisierung der Verbindungen III ist stark vom Substituenten R¹ des eingesetzten 2-Amino-1,3,4-oxadiazols (V) abhängig. Elektronenschiebende Substituenten verhindern die Isomerisierung (z. B.: Alkyl, p-Tolyl). Stark elektronenziehende Substitutionen (z. B. p-Nitrophenyl) begünstigen die Isomerisierung derartig, daß eine Isolierung des Primärproduktes (IIIj) nicht möglich ist.

Die Verbindungen IIIa-d, IIIf und IVa, IVg-j (Tabelle III, IV) sind bei Feuchtigkeit ausschluß lagerfähig. Erhitzen bzw. Destillieren der Verbindungen der allgemeinen Formeln II bzw. IV (siehe Formelblatt) führt wieder zur Bildung der Isomeren I bzw. III.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen I bis IV sind wichtige Zwischenprodukte in der chemischen Industrie. Sie können aufgrund ihrer hohen Reaktionsfähigkeit als Ausgangsstoffe für die Synthese von sonst zugänglichen Derivaten der 1,3,4-Oxadiazole eingesetzt werden.

Die je nach den gewählten Bedingungen erhaltenen Reaktionsprodukte der allgemeinen Formel I bis IV eines bestimmten 2-Amino-1,3,4-oxadiazols der allgemeinen Formel V (siehe Formelblatt) unterscheiden sich deutlich in ihren Eigenschaften, wie am Beispiel der Derivate des 2-Amino-5-phenyl-1,3,4-oxadiazols gezeigt wird (R¹ = Phenyl, R² = Methyl):

	Fp (°C)	Kp (°C)	bei kP	IR (cm ⁻¹)	²⁹ Si-NMR(ppm)
Ie	—	142–150	1,3	3 206, 1 713, 1 253	
IIe	137–138	—	—	3 213, 1 600	
IIIe	—	135–145	1,1	1 713, 1 247	15,60–4,00
IVe	132–136	—	—	1 627	12,01

Die Erfindung soll nachfolgend durch Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

0,5 Mol des entsprechenden 2-Amino-1,3,4-oxadiazols werden gut gepulvert, intensiv getrocknet und dann in 500 ml Toluol suspendiert. Anschließend wird im Ölbad unter Rühren und Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt und zunächst 0,5 mol Triethylamin und danach 0,5 mol Chlortrimethylsilan zugegeben. Es wird etwa 1,5 Stunden weiter erhitzt. Nach dem Abkühlen wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit vom Bodensatz, der vornehmlich aus Triethylamin und Chlortrimethylsilan bestehende Vorlauf kann für weitere Synthesen verwendet werden. Das höhersiedende Destillat wird unter Feuchtigkeitsausschluß aufgefangen.

Nach diesem Ausführungsbeispiel wurden die Verbindungen Ia und Ie der Tabelle 1 hergestellt.

Ausführungsbeispiel 2

Die nach Ausführungsbeispiel 1 hergestellten Verbindungen I werden 48 Stunden im verschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dabei bilden sich die kristallinen Verbindungen II, die von einem noch flüssigen Substanzrest durch scharfes Absaugen getrennt werden.

Nach diesem Ausführungsbeispiel wurden die Verbindungen IIa und IIe der Tabelle 2 hergestellt. Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf die eingesetzten Mengen der entsprechenden Verbindungen I.

Ausführungsbeispiel 3

Wie bei Ausführungsbeispiel 1 werden 0,5 mol des entsprechenden 2-Amino-1,3,4-oxadiazols in 500 ml trockenem Toluol zum Sieden erhitzt. Danach werden 2 mol Triethylamin und 2 mol Chlortrimethylsilan zugegeben. Es wird 2 Stunden weiter erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog dem Ausführungsbeispiel 1. Es werden Verbindungen der allgemeinen Formel III (siehe Formelblatt) erhalten.

Nach diesem Ausführungsbeispiel wurden die Verbindungen IIIa–i der Tabelle 3 hergestellt.

Ausführungsbeispiel 4

Die frisch destillierte Verbindung IIIe wird in der gerade notwendigen Menge wasserfreiem Diethylether gelöst. Nach 24 Stunden wird das gebildete Isomere, die Verbindung IVe, durch Absaugen abgetrennt.

Analog wurden die Substanzen IVg–i der Tabelle 4 hergestellt. Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf die Menge der entsprechenden eingesetzten Verbindung III (siehe Formelblatt).

Die Verbindung IVj ist als Endprodukt der Reaktion nach Ausführungsbeispiel 3 zu isolieren.

Tabelle 1
 2-Imino-3-trimethylsilyl-1,3,4-oxadiazoline
 (Verbindungen I, R² = Methyl; siehe Formelblatt)

Nr	R ¹	Ausb. (%)	IR (cm ⁻¹)	
la	Methyl	60	3093	1713
le	Phenyl	62	3206	1713

Tabelle 2
 2-Trimethylsilylamino-1,3,4-oxadiazole
 (Verbindungen II, R² = Methyl; siehe Formelblatt)

Nr	R ¹	Ausb. (%)	IR (cm ⁻¹)	
IIa	Methyl	95	3093	1640
IIe	Phenyl	91	3213	1600

Tabelle 3
 3-Trimethylsilyl-2-trimethylsilylimino-1,3,4-oxadiazoline
 (Verbindungen III, R² = Methyl; siehe Formelblatt)

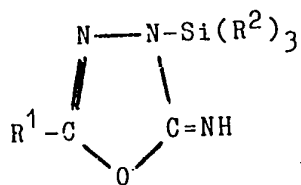
Nr	R ¹	Ausb. (%)	IR (cm ⁻¹)	Isomerisierung zu IV
IIIa	Methyl	73	1713	nein
IIIb	i-Propyl	73	1713	nein
IIIc	Propyl	78	1705	nein
IIId	Benzyl	70	1720	nein
IIIe	Phenyl	66	1713	ja
IIIf	p-Tolyl	76	1713	nein
IIIg	m-Chlorphenyl	65	1713	ja
IIIh	p-Chlorphenyl	66	1705	ja
IIIi	m-Nitrophenyl	65	1720	ja
IIIj	p-Nitrophenyl	sofortige Isomerisierung zu IVj		

Tabelle 4
 2-(N,N-Bis-trimethylsilyl)amino-1,3,4-oxadiazole
 (Verbindungen IV, R² = Methyl; siehe Formelblatt)

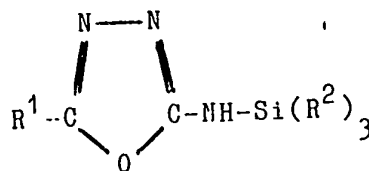
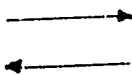
Nr	R ¹	Ausb. (%)	IR (cm ⁻¹)
IVe	Phenyl	95	1627
IVg	m-Chlorphenyl	96	1627
IVh	p-Chlorphenyl	92	1633
IVi	m-Nitrophenyl	88	1620
IVj	p-nitrophenyl	45*	1643

* bezogen auf Ansatz nach Ausführungsbeispiel 3

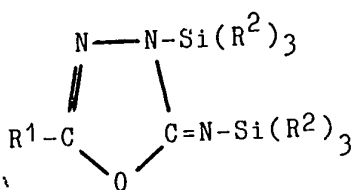
Formelblatt



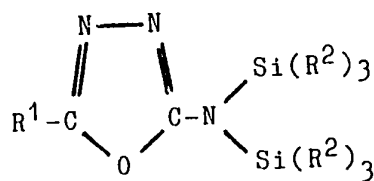
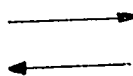
I



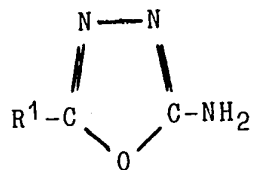
II



III



IV



V