



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **277 459 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 / 322 332 0	(22)	29.11.88	(44)	04.04.90
(71)	Pädagogische Hochschule „Dr. Theodor Neubauer“, Nordhäuser Straße 63, Erfurt, 5064, DD				
(72)	Just, Manfred, Prof. Dr. sc.; Seiler, Volker, Dr. rer. nat.; Langer, Roselore, DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von 1,3,4-Oxadiazolin-2-onen				

(55) Verfahren, Herstellung, 1,3,4-Oxadiazolin-2-one Landwirtschaft, pharmazeutische Industrie

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3,4-Oxadiazolin-2-onen. Anwendungsgebiete sind die Landwirtschaft und die Pharmazeutische Industrie. Erfindungsgemäß werden entsprechend substituierte 2-Amino-1,3,4-oxadiazole zu den 5-substituierten 3-(2,4-Dinitro-phenyl)-2-imino-1,3,4-oxadiazolinen umgesetzt, und diese werden mit verdünnten Säuren oder über die Nitrosimine hydrolysiert und ggf. werden anschließend die Nitrogruppen des Phenylsubstituenten reduziert und derivatisiert. Die neuen Verbindungen besitzen fungizide und herbizide Wirksamkeit.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von 1,3,4-Oxadiazolin-2-onen der allgemeinen Formeln I und II (s. Formelblatt), **dadurch gekennzeichnet**, daß man entsprechend substituierte 2-Amino-1,3,4-oxadiazole der allgemeinen Formel III nach an sich bekannten Verfahren zu den entsprechend 5-substituierten 3-(2,4-Dinitrophenyl)-2-imino-1,3,4-oxadiazolinen der allgemeinen Formel IV umsetzt und diese mit verdünnten Säuren, vornehmlich Salzsäure, ohne oder mit Zusatz von Natriumnitrit zu Verbindungen der allgemeinen Formel I hydrolysiert und ggf. zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel II anschließend die Nitrogruppen vollständig oder partiell reduziert und derivatisiert.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3,4-Oxadiazolin-2-onen der allgemeinen Formeln I und II (s. Formelblatt).

Anwendungsgebiet der Erfindung sind die pharmazeutische Industrie und die Landwirtschaft.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, 1,3,4-Oxadiazolin-2-one durch Phosgenierung von entsprechend substituierten Carbonsäurehydraziden herzustellen (GB 1345313; GB 1063799; US 4138404). Diese Verbindungen besitzen eine herbizide Wirkung. Notwendige Arbeitsschutzmaßnahmen sind jedoch ein wesentlicher Nachteil der Synthesen mit Hilfe des Phosgens. Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II sind nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II herzustellen und ein phosgenfreies Verfahren für ihre Synthese zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß werden die 1,3,4-Oxadiazolin-2-one der allgemeinen Formel I hergestellt, indem man aus entsprechend substituierten 2-Amino-1,3,4-oxadiazolen der Formel III (s. Formelblatt) nach an sich bekannten Verfahren die 5-substituierten 3-(2,4-Dinitrophenyl)-2-imino-1,3,4-oxadiazoline der allgemeinen Formel IV (s. Formelblatt) herstellt.

Die Verbindungen IV mit den stark elektronenziehenden Substituenten in der Ringposition 3 werden durch verdünnte Säuren, vornehmlich Salzsäure, zu den 1,3,4-Oxadiazolin-2-onen der allgemeinen Formel I hydrolysiert.

Die Methode der spontanen Zersetzung von den durch Nitrosierung der 2-Imino-1,3,4-oxadiazoline leicht zugänglichen 2-Nitrosimino-1,3,4-oxadiazolinen führt ebenfalls in guten Ausbeuten zu den neuen Verbindungen der Formel I.

Über eine vollständige oder partielle Reduktion der Nitrogruppen, vorzugsweise mit Wasserstoff und Palladiumkatalysator in methanolischer Lösung, werden Verbindungen der allgemeinen Formel II hergestellt.

Durch Diazotierung der Verbindungen II, in denen R¹ und R² Aminogruppen bedeuten, werden die entsprechenden Diazoniumsalze erhalten.

Die Diazoniumgruppen können dann nach bekannten Verfahren durch Chlor, Brom, Cyan- oder Hydroxylgruppen ersetzt werden. Die Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II besitzen herbizide bzw. fungizide Wirksamkeit.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind die Verbindungen I und II auf einem phosgenfreien Wege in guten Ausbeuten erhältlich. Dabei bietet die vollständige oder partielle Derivatisierung von 2 Nitrogruppen in den Verbindungen der allgemeinen Formel I eine vielfältige Möglichkeit zur Wirkungsoptimierung von Reaktionsprodukten der allgemeinen Formel II, in der die Substituenten die im Formelblatt angegebene Bedeutung haben.

Ausführungsbeispiel 1

0,05 mol des entsprechend 5-substituierten 2-Imino-3-(2,4-dinitrophenyl)-1,3,4-oxadiazolins werden in einem Gemisch aus 50 ml Methanol und 5 ml konz. Salzsäure kurz zum Sieden erhitzt, und dann wird in einem 60°C heißem Ölbad der größte Teil des Methanols abdestilliert. Der Rückstand wird mit 50 ml Wasser verrührt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich häufig als gelb bis braun gefärbtes Öl ab, das erst nach einigen Stunden kristallisiert. Es wird dann das Waschwasser vom öligen Bodensatz abgossen. Das Waschen wird wiederholt, bis die Salzsäure entfernt ist.

Kristalline Reaktionsprodukte werden abgesaugt. Der Rückstand wird mehrmals mit wenig Wasser gewaschen.

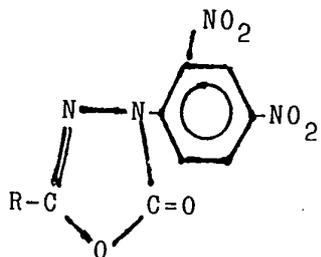
Ausführungsbeispiel 2

0,05 mol des entsprechend 5-substituierten 2-Imino-3-(2,4-dinitrophenyl)-1,3,4-oxadiazolins werden mit 25 ml Eisessig verrührt. Danach wird mit Eis gekühlt und die Lösung von 0,1 mol Natriumnitrit in 5 ml Wasser unter ständigem Rühren langsam zugetropft. Es wird weitere 5 min gerührt. Dann werden 15 ml Wasser zugegeben. Dabei fällt ein Gemisch aus der Zielverbindung und dem als Zwischenprodukt gebildeten Nitrosimin aus, das nach Absaugen oder Dekandieren ohne weitere Reinigung in 40 ml siedendes Ethanol eingetragen wird. Nach dem Abkühlen kann das gebildete Oxadiazolon isoliert werden. Das Nitrosimin hat sich unter diesen Bedingungen zum entsprechenden Oxadiazolon und Stickstoff zersetzt. Bei Verbindungen mit aliphatischem Substituenten wird ggf. die alkoholische Lösung eingeeengt, oder die Zielverbindung wird daraus mit Wasser gefällt.

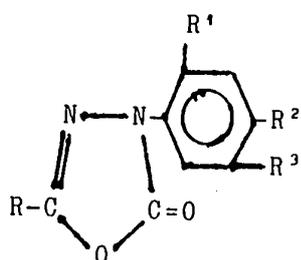
Tabelle Verbindungen I**5-substituierte 3-(2,4-Dinitrophenyl)-1,3,4-oxadiazolin-2-one**

Nr.	Verbindungen I R	Ausbeute in %		IR (cm ⁻¹)		
		Beisp. 1	Beisp. 2	C = O	C = N	NO
1	Methyl	75	65	1790	1660	1560
2	n-Propyl	63	67	1790	1680	1540
3	Benzyl	71	84	1780	1630	1550
4	Phenyl	95	96	1800	1610	1600
5	m-Chlorphenyl	69	77	1790	1600	1550
6	m-Nitrophenyl	65	74	1790	1600	1530
7	p-Nitrophenyl	69	72	1800	1600	1540

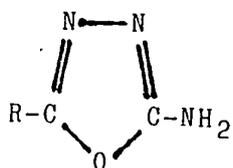
Formelblatt



I

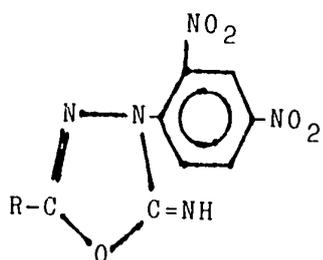


II



III

R = Alkyl, Cycloalkyl
Aryl, Heteroaryl
alkoxy, Aryloxy
Carbalkoxy oder
Carbaryloxy



IV

R¹, R², R³ = Nitro,
Amino, Cyano,
Hydroxylamin
oder Halogen