



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **280 104 A1**

4(51) C 07 D 271/10

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

| | | | | | |
|------|--|------|----------|------|----------|
| (21) | WP C 07 D / 325 834 7 | (22) | 17.02.89 | (44) | 27.06.90 |
| (71) | Pädagogische Hochschule „Dr. Theodor Neubauer“ Erfurt/Mühlhausen, Nordhäuser Straße 63, Erfurt, 5064, DD | | | | |
| (72) | Just, Manfred, Prof. Dr. sc.; Schönau, Monika, Dipl.-Päd., DD | | | | |
| (54) | Verfahren zur Herstellung von N-(1,3,4-Oxadiazol-2-yl)-trichloracetamiden | | | | |

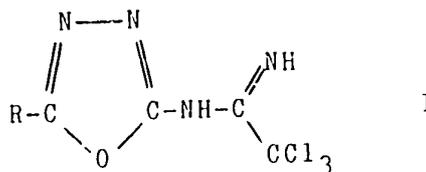
(55) Verfahren; N-(1,3,4-Oxadiazol-2-yl)-trichloracetamidin;
chemische Industrie; Landwirtschaft;

2-Amino-1,3,4-oxadiazole Trichloracetonitril

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-(1,3,4-Oxadiazol-2-yl)-trichloracetamiden.

Erfindungsgemäß werden die Verbindungen der allgemeinen Formel I durch Umsetzung entsprechend substituierter 2-Amino-1,3,4-oxadiazole mit wasserfreiem Trichloracetonitril bei Anwesenheit von wasserfreiem Aluminiumchlorid und unter Erhitzen hergestellt.

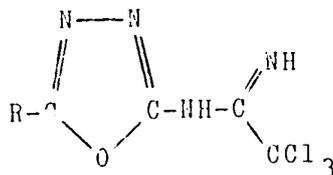
Anwendungsgebiete sind die chemische Industrie und die Landwirtschaft. Formel I



R = Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von N-(1,3,4-Oxadiazol-2-yl)-trichloracetamidinen der allgemeinen Formel I

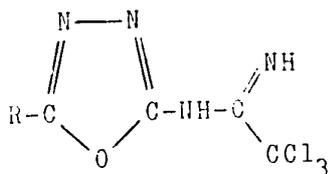


worin R = Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeutet,

- dadurch gekennzeichnet**, daß man entsprechend substituierte 2-Amino-1,3,4-oxadiazole mit wasserfreiem Trichloracetonitril unter Anwesenheit von wasserfreiem Aluminiumchlorid und unter Erhitzen umsetzt, mit Wasser nach dem Abkühlen zersetzt, alkalisch macht und die Verbindung I entweder aus der wäßrigen Phase oder mit einem inerten, mit Wasser nicht mischbaren, organischen Lösungsmittel isoliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Aluminiumchlorid in äquivalenter Menge und das Trichloracetonitril im Überschuß zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man auf mindestens 80°C erhitzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man mit Natronlauge alkalisch macht.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)-substituierten Trichloracetamidinen der allgemeinen Formel I:



R = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl

Anwendungsgebiete der Erfindung sind die chemische Industrie und die Landwirtschaft.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Trichloracetylverbindungen sind als Herbizide bekannt. Die Trichloracetamidine werden als Fungizide beschrieben (US 4423246). Sie werden meist in direkter Reaktion aus dem Trichloracetonitril, $\text{CCl}_3\text{-CN}$, und den entsprechenden Aminen hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I sind noch nicht bekannt. Bekannt ist zwar die Umsetzung von 2-Amino-5-methylpyrimidin und 2-Amino-thiazol zu den entsprechenden Trichloracetamidinen (J. C. Grivas, A. Taurins: Can. J. Chem. 39 [1961] S. 761), jedoch erfolgte unter den dort beschriebenen Bedingungen keine Reaktion zwischen Trichloracetonitril und den 5-substituierten 2-Amino-1,3,4-oxadiazolen zu den entsprechenden Trichloracetamidinen.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I zu entwickeln und diese Verbindungen bereitzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß werden die N-(1,3,4-Oxadiazol-2-yl)-trichloracetamidine (I) durch Umsetzung von wasserfreiem Trichloracetonitril mit den entsprechend substituierten 2-Amino-1,3,4-oxadiazolen in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid unter Erhitzen hergestellt. Dazu wird das trockene Amino-oxadiazol mit einem geringen Überschuß an Trichloracetonitril und der äquivalenten Menge wasserfreiem Aluminiumchlorid gründlich verrieben und unter Rückfluß etwa 1 Stunde im Ölbad auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt mit etwa dem doppelten Volumen Wasser zersetzt. Anschließend wird mit 30%iger Natronlauge alkalisch gemacht.

Es bildet sich dabei ein Brei aus dem betreffenden Amidin (I) und Aluminiumhydroxid; ggf. ist im Niederschlag auch noch ein Anteil an nicht umgesetztem Amino-oxadiazol enthalten.

Verbindungen I mit kurzkettingen aliphatischen Substituenten am eingesetzten 2-Amino-oxadiazol sind gut wasserlöslich, so daß die wäßrige Phase den größten Anteil davon enthält. Nach dem Abtrennen des Niederschlages durch Zentrifugieren oder Filtrieren fallen aus der Lösung nach einiger Zeit die entsprechenden Verbindungen I aus.

Aus 2-Amino-1,3,4-oxadiazolen mit aromatischen oder längerkettingen aliphatischen Substituenten bilden sich Amidine, die deutlich geringer wasserlöslich sind. Sie werden zweckmäßigerweise durch mehrfache Extraktion des Reaktionsgemisches mit einem inerten, mit Wasser nicht mischbaren, organischen Lösungsmittel, vornehmlich Diethylether, isoliert. Eventuell nicht umgesetzte 2-Amino-1,3,4-oxadiazole sind darin nahezu unlöslich, so daß eine Trennung von den Zielprodukten leicht möglich ist.

Die Verbindungen I sind wesentlich weniger basisch als bekannte N-Alkyl-trichloracetamide. Sie sind verhältnismäßig stabil gegen Hydrolyse.

Sie besitzen charakteristische Absorptionen im IR-Spektrum. Im Massenspektrum ist die CCl_3 -Gruppe als Basispeak zu finden.

Die angegebene Amidin-Strukturform der Verbindungen I wird durch die HNMR-Spektren belegt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Trichloracetamide besitzen fungizide und herbizide Wirksamkeit.

Tabelle

N-(1,3,4-Oxadiazol-2-yl)-trichloracetamide (Verbindungen I)

| Nr. | R | Ausb. (%) | Schmp. (°C) | IR-Absorption (cm^{-1}) | | C=N | NH | CCI |
|-----|---------------|--------------|----------------|------------------------------------|------|------|------|-----|
| | | | | NH | NH | | | |
| 1 | Propyl | 37 | 72-74 | 3420 | 3200 | 1630 | 1570 | 850 |
| 2 | Benzyl | 31 | 158-159 | 3410 | 3220 | 1620 | 1570 | 850 |
| 3 | Phenyl | 69 | 178-180 | 3410 | 3220 | 1660 | 1520 | 855 |
| 4 | o-Chlorphenyl | 67 | 229-231 | 3410 | 3210 | 1640 | 1570 | 845 |

Ausführungsbeispiel

0,1 Mol 2-Amino-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol werden mit 0,1 Mol wasserfreiem Aluminiumchlorid gründlich verrieben. Das Gemisch wird im Rundkolben mit Rückflußkühler mit etwa 1,5 Mol Trichloracetnitril versetzt und in einem 80°C heißen Ölbad etwa 1 Stunde erhitzt.

Danach werden etwa 70 ml Wasser zugegeben. Anschließend wird der Kolbeninhalt mit 30%iger Natronlauge alkalisch gemacht und dreimal mit 50 ml Diethylether extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Ethers kann der Rückstand aus Essigsäureethylester umkristallisiert werden.

Es werden 21 g N-(5-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-trichloracetamidin (Verbindung I/3) erhalten.