

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 286 578 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

4(51) C 07 C 121/82  
A 01 N 47/12  
A 01 N 33/26

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 C / 330 295 5

(22) 03.07.89

(44) 31.01.91

(71) Pädagogische Hochschule „Dr. Theodor Neubauer“, Nordhäuser Straße 63, O - 5064 Erfurt, DE

(72) Just, Manfred, Prof. Dr. sc., DE

(73) Pädagogische Hochschule „Dr. Theodor Neubauer“ Sektor: Chemie/Biologie, O - 5700 Mühlhausen, DE

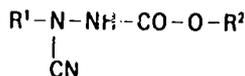
(74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Molekularbiologie, AG Patent- und Neuererwesen, O - 1115 Berlin, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von N-Cyan-N-aryl-N'-carbalkoxy-hydrazinen

(55) Verfahren; N-Cyan-N-aryl-N'-carbalkoxy-hydrazine; Chlorkohlensäurealkylester; chem. Industrie; Landwirtschaft; fungizide und herbizide Wirksamkeit

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-Cyan-N-aryl-N'-carbalkoxy-hydrazinen.

Anwendungsgebiete sind die chemische Industrie und die Landwirtschaft. Erfindungsgemäß werden entsprechende N-Cyan-N-aryl-hydrazine in einem wasserfreien inerten Lösungsmittel mit einem Chlorkohlensäurealkylester durch mehrtägiges Stehen umgesetzt. Anschließend wird mit 15%iger Kalilauge extrahiert, Eisessig bis zu einem pH-Wert 5 zugesetzt und das auskristallisierte Produkt isoliert. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I besitzen fungizide und herbizide Wirksamkeit.



R<sup>1</sup> = Phenyl, Toly, Naphthyl

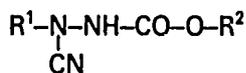
R<sup>2</sup> = Alkyl, Benzyl, Cyclohexyl

ISSN 0433-6461

3 Seiten

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von N-Cyan-N-aryl-N'-carbalkoxy-hydrazinen der allgemeinen Formel I,



in der

R<sup>1</sup> = Phenyl, Toly, Naphthyl und

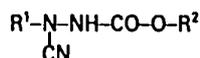
R<sup>2</sup> = Alkyl, Benzyl, Cyclohexyl bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, daß man ein entsprechendes N-Cyan-N-aryl-hydrazin in einem wasserfreien inerten Lösungsmittel mit einem Chlorkohlensäurealkylester bei Zimmertemperatur umsetzt, nach der Reaktion den entstandenen Niederschlag absaugt, die Lösung mit einer 15%igen Kalilauge mehrmals extrahiert, anschließend Eisessig bis zu einem pH-Wert 5 zusetzt und das auskristallisierte Produkt isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Benzen einsetzt.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der bisher unbekanntenen N-Cyan-N-aryl-N'-carbalkoxy-hydrazine der allgemeinen Formel I



R<sup>1</sup> = Phenyl, Toly, Naphtyl,

R<sup>2</sup> = Alkyl, Benzyl, Cyclohexyl

Anwendungsgebiete der Erfindung sind die chemische Industrie und die Landwirtschaft.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Bekannt ist, daß N-Cyan-N-aryl-N'-acyl-hydrazine mögliche Zwischenprodukte bei der Reaktion N-Cyan-N-aryl-hydrazinen mit Carbonsäurechloriden sind, die sich aber sofort in die entsprechenden 5-substituierten 3-Aryl-2-imino-1,3,4-oxadiazoline umlagern.

Die nichtcyclisierten Zwischenprodukte wurden bisher nicht isoliert [G. Pellizzari: Gazz. chim. ital. 37 (1907) S. 611; 56 (1926) S. 695; DD 52668].

Andere Verbindungen mit Cyanogruppen sind in den letzten Jahren verschiedentlich als Fungizide getestet worden, z. B.: das Cymoxamil [J. Agr. Food Chem., Washington 28 (1980) 2, 467-468] ggf. in Kombination mit anderen Fungiziden [DD-AP 126994] oder cyano-substituierte Pentylharnstoff-Derivate [DD-AP 137319] bzw. Isonitrosoacetamide [DDR-AP 132461, DD-AP 132462] und 1,3,4-Oxadiazole [DDR-AP 134039].

Verbindungen der allgemeinen Formel I sind bisher nicht bekannt.

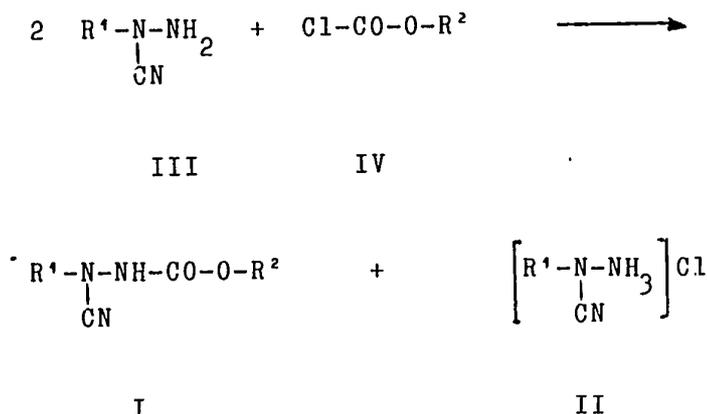
**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Synthese neuer N-Cyan-N-aryl-N'-carbalkoxy-hydrazine der allgemeinen Formel I, zu entwickeln, die fungizide und herbizide Wirksamkeit besitzen.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Erfindungsgemäß werden die Verbindungen der allgemeinen Formel I durch Umsetzung von entsprechenden N-Cyan-N-aryl-hydrazinen III mit einem Chlorkohlensäurealkylester IV in einem wasserfreien inerten Lösungsmittel, vornehmlich Benzen, bei Zimmertemperatur hergestellt, wobei als Arylgruppen vornehmlich Phenyl, m- bzw. p-Toly bzw. Naphthyl und als Arylgruppen niedere Alkyle mit etwa bis zu 7 C-Atomen eingesetzt werden. Die Estergruppe am Chlorkohlensäureester hat keinen wesentlichen Einfluß auf den Ablauf der Reaktion.

Nach mehrtägigem Stehen, vorzugsweise 24 Tagen, haben sich die Verbindungen I in guten Ausbeuten gebildet.



R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> besitzen die o. g. Bedeutung.

Als Nebenprodukt entsteht in Form eines hellbraunen Niederschlages das N-Cyan-N-aryl-hydrazonium-chlorid II, das nach Beendigung der Reaktion abgesaugt und mit dem wasserfreien Lösungsmittel gewaschen wird.

Die Filtrate werden vereinigt und mit etwa einem Viertel des Volumens an 15%iger Kalilauge 10 min geschüttelt. Dabei löst sich die Verbindung I in der Lauge. Die nicht umgesetzte Ausgangsverbindung bleibt im org. Lösungsmittel gelöst, und restlicher Chlorkohlensäureester wird durch die Lauge hydrolysiert. Nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase wird das org. Lösungsmittel ein weiteres Mal mit etwa einem Zehntel seines Volumens mit 15%iger Kalilauge extrahiert.

Die Laugelösungen werden vereinigt und mit Eisessig bis zum pH-Wert 5 versetzt. Aus der sich bildenden Emulsion scheidet sich nach kurzer Zeit ein meist gelblich gefärbtes Öl ab, das nach einigem Stehen zu einer kristallinen Masse erstarrt. Sie wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur im Exsiccator im Vakuum getrocknet.

Die Verbindungen I sind sehr leicht löslich in Methanol, Ethanol, Dioxan; leicht löslich in Benzen, Diethylether, Alkalihydroxidlösungen und wenig löslich in Wasser, Tetrachlormethan und Hexan. Das Tetrachlormethan eignet sich besonders gut zum Umkristallisieren.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen I sind neu. Sie besitzen fungizide und herbizide Wirksamkeit.

Ein Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß das als Nebenprodukt anfallende Hydrochlorid des N-Cyan-N-phenyl-hydrazins II in wäßriger Lösung mit Lauge wieder zur Ausgangsverbindung III regeneriert werden kann.

#### Ausführungsbeispiel

##### N-Cyan-N-phenyl-N'-carbomethoxy-hydrazin

6g umkristallisiertes N-Cyan-N-phenyl-hydrazin werden unter Erwärmen in 50 ml wasserfreiem Benzen gelöst und mit 7 ml frisch destilliertem Chlorkohlensäureethylester versetzt.

Das Gemisch bleibt bei Zimmertemperatur 24 Tage in einem verschlossenen Kolben stehen.

Es scheidet sich in dieser Zeit das N-Cyan-N-phenyl-hydrazoniumchlorid quantitativ ab, das abgesaugt und mit wenig wasserfreiem Benzen gewaschen wird. Die vereinigten Filtrate werden mit 20 ml 15%iger Kalilauge 10 min lang geschüttelt. Die Lauge wird abgetrennt und die Benzenphase erneut mit 5 ml Kalilauge extrahiert. Die Kalilaugeextrakte werden bei Außenkühlung mit Eis vorsichtig mit konzentrierter Essigsäure bis zu einem pH-Wert von etwa 5 versetzt. Das sich abscheidende hellgelbe Öl erstarrt nach kurzer Zeit zu einer kristallinen Masse. Sie wird abgesaugt und zweimal mit je 5 ml Eiswasser gewaschen. Das Rohprodukt schmilzt bei 68–75°C. Umkristallisiert wird aus Tetrachlormethan.

Es werden 4g der Zielverbindung (87%), Verbindung I.2, und 3,8g (99%) des N-Cyan-N-phenyl-hydrazoniumchlorides, Verbindung II, erhalten.

Analog werden die anderen Verbindungen der Tabelle durch Umsetzung der entsprechenden Cyan-aryl-hydrazine mit den betreffenden Chlorkohlensäureester hergestellt.

Die Naphthylverbindungen sind rötlich gefärbt.

Tabelle N-Cyan-N-aryl-N'-carbalkoxy-hydrazine

| Nr. | Aryl       | Alkyl      | Ausb. (%) | Fp. (°C) | IR: N-H | CN   | C = O (cm <sup>-1</sup> ) |
|-----|------------|------------|-----------|----------|---------|------|---------------------------|
| 1   | Phenyl     | Methyl     | 88        | 80–82    | 3310    | 2230 | 1765                      |
| 2   | Phenyl     | Ethyl      | 87        | 74–75    | 3305    | 2230 | 1765                      |
| 3   | Phenyl     | Benzyl     | 65        | Öl       | 3300    | 2230 | 1750                      |
| 4   | m-Tolyl    | Methyl     | 60        | 52–56    | 3290    | 2225 | 1735                      |
| 5   | m-Tolyl    | Ethyl      | 51        | Öl       | 3270    | 2225 | 1730                      |
| 6   | p-Tolyl    | Methyl     | 75        | 95–97    | 3275    | 2225 | 1715                      |
| 7   | p-Tolyl    | Ethyl      | 72        | 93–94    | 3270    | 2225 | 1715                      |
| 8   | p-Tolyl    | Cyclohexyl | 62        | 68–70    | 3295    | 2225 | 1720                      |
| 9   | β-Naphthyl | Ethyl      | 52        | 92–97    | 3310    | 2230 | 1765                      |