



(12) Ausschließungspatent

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

(11) DD 287 255 A5

5(51) C 07 C 133/02
A 01 N 47/34
A 01 N 37/34

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

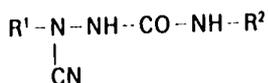
(21)	DD C 07 C / 331 875 3	(22)	17.08.89	(44)	21.02.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Pädagogische Hochschule „Dr. Theodor Neubauer“ Erfurt/Mühlhausen, Nordhäuser Straße 63, O - 5064 Erfurt, DE				
(72)	Just, Manfred, Prof. Dr. sc., DE				
(73)	Pädagogische Hochschule „Dr. Theodor Neubauer“, Sektion Chemie/Biologie, Hochschulbereich Mühlhausen, O - 5700 Mühlhausen, DE				
(74)	Zentralinstitut für Molekularbiologie der Akademie der Wissenschaften, Arbeitsgemeinschaft Patent- und Neuererwesen, Robert-Rößle-Straße 10, O - 1115 Berlin, DE				

(54)	Verfahren zur Herstellung von 1-Cyan-1,4-diaryl-semicarbaziden				
------	--	--	--	--	--

(55) Verfahren; 1-Cyan-1,4-diaryl-semicarbazide; Arylisocyanat; 1-Aryl-1-cyan-hydrazin; chemische Industrie; Landwirtschaft; fungizide und herbizide Wirksamkeit

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-Cyan-1,4-diaryl-semicarbaziden. Anwendungsgebiete sind die chemische Industrie und die Landwirtschaft. Erfindungsgemäß werden 1-Cyan-1,4-diaryl-semicarbazide der allgemeinen Formel I durch die Reaktion von 1-Cyan-1-aryl-hydrazinen mit Arylisocyanaten in einem wasserfreien, inerten, organischen Lösungsmittel hergestellt.



R¹ und R² = Phenyl, substituiertes Phenyl, TolyI oder Naphthyl.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 1-Cyan-1,4-diaryl-semicarbaziden der allgemeinen Formel I,



wobei R¹ und R² Phenyl, substituiertes Phenyl, TolyI oder Naphthyl bedeuten, **dadurch gekennzeichnet**, daß man entsprechende 1-Aryl-1-cyan-hydrazine der allgemeinen Formel II



mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel III, in denen R¹ und R² die oben genannte Bedeutung besitzen, in einem wasserfreien, inerten, organischen Lösungsmittel umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung in Diethylether bei Zimmertemperatur erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer 1-Cyan-1,4-diaryl-semicarbazide der allgemeinen Formel I,



wobei R¹ und R² Phenyl, substituiertes Phenyl, TolyI oder Naphthyl bedeuten.
Anwendungsgebiete sind die Landwirtschaft und die chemische Industrie.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Umsetzung des 1-Cyan-2-phenyl-hydrazins mit Phenylisocyanat führt zum 2-Amino-4-phenyl-5-phenylimino-1,3,4-oxadiazolin. Das bei der Reaktion als Zwischenprodukt mögliche 1-Cyan-2,4-diphenyl-semicarbazid kann dabei nicht isoliert werden (Advances in heterocyclic Chemistry, Vol. 7, Recent Advances in 1,3,4-Oxadiazole Chemistry, Academic Press Inc., New York 1966). Auch das erhaltene Oxadiazolin ist unbeständig. Es lagert sich leicht in das 3-Amino-1,4-diphenyl-1,2,4-triazolin-2-on um.

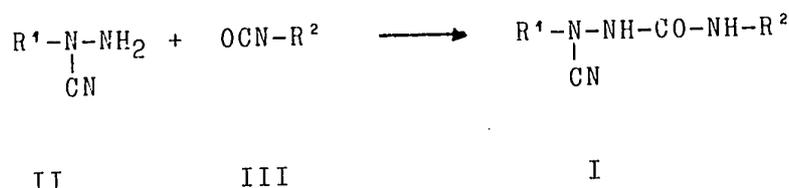
Analoge Umsetzungen mit dem 1-Cyan-1-phenyl-hydrazin sind bisher nicht beschrieben worden.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, neue substituierte Semicarbazide bereitzustellen, die an einem Stickstoffatom die Cyanogruppe besitzen und wachstumshemmende Wirkung aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

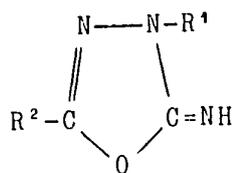
Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung neuer cyansubstituierter Semicarbazide zu entwickeln. Erfindungsgemäß werden 1-Aryl-1-cyan-hydrazine der allgemeinen Formel II mit Isocyanaten der allgemeinen Formel III in einem wasserfreien, inerten, organischen Lösungsmittel, vorzugsweise Diethylether, umgesetzt. Es bilden sich beim Stehen bei Zimmertemperatur die cyansubstituierten Semicarbazide der allgemeinen Formel I in sehr guten Ausbeuten:



R¹ und R² besitzen die o. g. Bedeutung.

Die Verbindungen I sind neu. Sie sind leicht löslich in Methanol, Ethanol, Dioxan, Alkalihydroxidlösungen, Alkalicarbonatlösungen und wenig löslich in Diethylether, Benzen, Hexan und Wasser. In diesen Lösungsmitteln sind sie verhältnismäßig beständig. Weniger beständig sind die erfindungsgemäßen Verbindungen I in Gegenwart von Säuren. Sie besitzen wachstumshemmende Wirkung und sind als Wirkstoffe in herbiziden und fungiziden Mitteln einsetzbar.

Beim Erhitzen in saurem Medium, z. B. Methanol/10%ige Salzsäure (1:1) lagern sich die Verbindungen I in ebenfalls neue 2-Imino-3-aryl-5-arylamino-1,3,4-oxadiazoline (Verbindungen IV) um.



IV

Das 2-Imino-3-phenyl-5-phenylamino-1,3,4-oxadiazolin (Verbindung IV mit $R^1 = R^2 = \text{Phenyl}$) schmilzt bei 205–206°C.

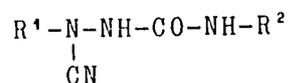
Ausführungsbeispiel

1-Cyan-1,4-diphenyl-semicarbazid

3,3g N-Cyan-N-phenyl-hydrazin werden in 50 ml wasserfreiem Diethylether gelöst und mit 3g Phenylisocyanat versetzt. Das Gemisch bleibt in verschlossenem Gefäß 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Es fällt ein kristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und mehrmals mit wenig wasserfreiem Diethylether gewaschen wird. Das Reaktionsprodukt ist sehr rein. Ein Umkristallisieren ist nicht erforderlich.

Es werden 6,1g 1-Cyan-1,4-diphenyl-semicarbazid (98% Ausbeute bezogen auf die Menge des eingesetzten N-Cyan-N-phenylhydrazins) erhalten (Verbindung 1 der Tabelle).

1-Cyan-1,4-diaryl-semicarbazide (Verbindungen I)



Nr.	Substituent R^1	R^2	Ausb. (%)	Fp. (°C)	IR: (cm^{-1}) C≡N	C=O
1	Phenyl	Phenyl	98	149–151	2225	1695
2	Phenyl	p-Nitrophenyl	97	250–253	2225	1700
3	Phenyl	Naphth-1-yl	95	184–186	2225	1695
4	m-Tolyl	Phenyl	82	132–136	2230	1690
5	m-Tolyl	p-Nitrophenyl	93	231–235	2225	1695
6	p-Tolyl	Phenyl	98	162–164	2230	1690