

Zusatzpatent zum Patent: —

Kl.: 12 p, 9

Anmeldetag: 16. X. 1965 (WP 12 p / 113 679)

Priorität: —

IPK.: C 07 d

Ausgabetag: 20. XII. 1966

DK.:

Erfinder zugleich Inhaber:

Prof. Dr. Heinz Gehlen, Groß Glienicke/über Potsdam

Dr. Manfred Just, Mühlhausen (Thür)

Verfahren zur Herstellung von 3,5-disubstituierten 2-Imino-1,3,4-oxdiazolinen

Die Erfindung betrifft die Herstellung von 3,5-disubstituierten 2-Imino-1,3,4-oxdiazolinen, die auf Grund ihrer starken Fluoreszenz als wirksame Gruppierung in optische Aufheller und Fluoreszenzfarbstoffe eingebaut werden können.

Imino-oxdiazoline sind eine bisher wenig untersuchte Stoffgruppe. Durch Reaktion von Benzoylchlorid mit α -Cyanphenylhydrazin ist das 3,5-Diphenyl-2-imino-1,3,4-oxdiazolin hergestellt worden. Das 3-Methyl-5-phenyl-2-imino-1,3,4-oxdiazolin bildet sich aus 2-Amino-5-phenyl-1,3,4-oxdiazol durch Umsetzung mit Methyljodid.

Obwohl α -Cyanhydrazine mit Acylhalogeniden in guter Ausbeute die Imino-oxdiazoline bilden, ist das bekannte Verfahren ungünstig, weil die Darstellung, Isolierung und Reinigung der α -Cyanhydrazine zeitaufwendig und verlustreich ist. Zur Umsetzung von 2-Amino-1,3,4-oxdiazolen mit Methyljodid sind bei den angegebenen Bedingungen sehr lange Reaktionszeiten notwendig. Die Ausbeute dabei ist mäßig.

Die Erfindung bezweckt, allgemein anwendbare Darstellungsmethoden für substituierte 2-Imino-1,3,4-oxdiazoline zu entwickeln, die gegenüber den bekannten Verfahren ökonomischer sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Isolierung und Reinigung der α -Cyanhydrazine durch die Entwicklung eines Einstufenverfahrens zu vermeiden. Andererseits durch die Anwendung zweckmäßiger Alkylierungsmittel eine Vereinfachung der Herstellung der 2-Imino-1,3,4-oxdiazoline aus den 2-Amino-1,3,4-ox-

diazolen zu erreichen.

Es wurde gefunden, daß in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol oder Dioxan Aryl- und auch Alkylhydrazine glatt mit Brom- oder Chlorcyan reagieren. Im Unterschied zum bekannten Verfahren kann der freier werdende Halogenwasserstoff mit Alkali- oder Erdalkalicarbonaten oder Hydrogencarbonaten oder Hydroxyden abgefangen werden. Dadurch steht das gesamte substituierte Hydrazin der Reaktion zur Verfügung. Die aufwendige Rückgewinnung wertvoller Hydrazide ist dadurch überflüssig. Es bilden sich zum größten Teil die α -Cyanhydrazine, die im organischen Lösungsmittel gelöst sind und ohne Isolierung mit dem Carbonsäurehalogenid umgesetzt werden. Die entstehenden Salze der 2-Imino-1,3,4-oxdiazoline sind wenig löslich in organischen Lösungsmitteln und durch Filtrieren leicht isolierbar. Die Reaktion verläuft über die im Reaktionsschema I (siehe Blatt I) angegebenen Stufen. 2-Amino-1,3,4-oxdiazole reagieren leicht und schnell mit Alkylierungsmitteln, die sich von der Schwefelsäure ableiten. Sehr reaktionsfreudig sind die Dialkylsulfate. Ähnliche Ausbeuten werden mit Arylsulfonsäureestern oder Halogensulfonsäureestern erhalten. Es ist auch möglich, die Reaktionsprodukte von Sulfurylchlorid und Alkoholen ohne Reinigung mit den Imino-oxdiazolen umzusetzen. Weitere Säurederivate des Schwefels und auch die Phosphorsäureester sind weniger reaktionsfähig. Beim Erhitzen von Imino-oxdiazol und Alkylierungsmittel auf 130 bis 160 °C wird nach kurzer Zeit das Gemisch homogen und nach etwa 30 min ist die Re-

3

aktion beendet. Auch dabei bilden sich die leicht zerlegbaren Salze der 2-Imino-1,3,4-oxdiazoline in sehr guter Ausbeute, vgl. Reaktionsschema II (siehe Blatt I). Im Unterschied zu den bekannten Verfahren wird bei beiden Lösungswegen die Herstellung wesentlich vereinfacht und abgekürzt, ohne daß eine Verringerung der Ausbeute eintritt. Besonders einfach ist die Darstellung der 2-Imino-1,3,4-oxdiazoline aus den 2-Amino-1,3,4-oxdiazolen mit den billigen Dialkylsulfaten. Es werden dabei fast quantitativ die Imino-oxdiazoline gebildet.

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1:

Man löst das Hydrazin in der 5- bis 10fachen Menge Dioxan auf und versetzt mit der äquivalenten Menge Halogencyan und Natriumhydroxyd in konzentrierter Lösung. Man rührt noch kurze Zeit und saugt vom Halogenid ab. Das Filtrat wird mit wenig Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Dekantieren wird die berechnete Menge des Säurehalogenids zugegeben und einige Zeit erwärmt. Es bildet sich bald ein Kristallbrei, der abgesaugt wird. Man erhält das Salz in guter Ausbeute. Es können auch die Salze der Alkyl- oder Arylhydrazine eingesetzt werden, wenn entsprechend mehr Lauge eingesetzt wird. Die Isolierung der Hydrazine ist dann überflüssig.

Beispiel 2:

Man löst das Hydrazin in der 5- bis 10fachen Menge Benzol. Unter energischem Rühren läßt man die berech-

4

nete Menge Kaliumcarbonat in Wasser gelöst zutropfen und gibt gleichzeitig portionsweise die äquivalente Menge Halogencyan rein oder gelöst hinzu. Es wird noch einige Zeit gerührt, dann läßt man absetzen und trennt die Benzolschicht sorgfältig ab. Nach dem Zugeben der äquivalenten Menge Carbonsäurehalogenid wird die Lösung etwa eine Stunde erwärmt. Dabei scheidet sich bald das schwerlösliche Salz des Imino-oxdiazolins ab, das mit Laugen Alkalicarbonaten oder Ammoniak leicht zerlegt werden kann.

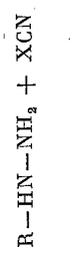
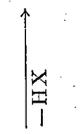
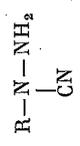
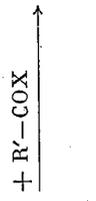
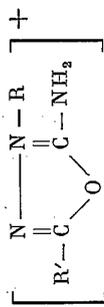
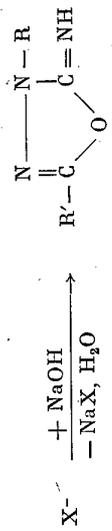
Beispiel 3:

Das Amino-oxdiazol wird mit etwas mehr als der berechneten Menge des Alkylierungsmittels 10 bis 30 min auf 130 bis 160 °C erhitzt. Dabei wird das Gemisch homogen. Man läßt etwas abkühlen und löst das Reaktionsgemisch in wenig Wasser. Dann wird mit Natronlauge, Ammoniak- oder Alkalicarbonatlösung neutralisiert. Dabei fallen die Imino-oxdiazoline aus. Man kristallisiert aus Alkohol um oder fällt mit Wasser das Imino-oxdiazolin aus der alkoholischen Lösung.

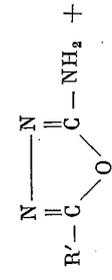
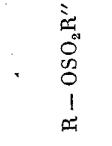
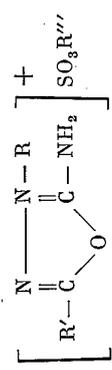
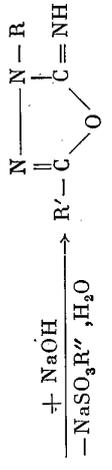
Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von 3,5-disubstituierten 2-Imino-1,3,4-oxdiazolinen, dadurch gekennzeichnet, daß Aryl- oder Alkylhydrazine oder ihre Salze in Gegenwart von säurebindenden Mitteln mit Halogencyan und ohne Isolierung der Zwischenprodukte anschließend mit Carbonsäurehalogeniden oder 2-Amino-1,3,4-oxdiazolen mit Alkylierungsmitteln, die sich von Säuren des Schwefels oder des Phosphors ableiten, umgesetzt werden.

Hierzu 1 Blatt Formeln



(I)



(II)

X = Halogen
 R, R' = Alkyl- oder Arylrest
 R'' = Halogen oder R oder H