

PATENTSCHRIFT 1 50 895

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 150 895

(44) 23.09.81

3(51) C 07 D 277/68
C 07 D 235/24

(21) WP C 07 D / 221 378

(22) 27.05.80

-
- (71) siehe (72)
(72) Schulze, Jürgen, Dipl.-Chem.; Tanneberg, Hartmut, Dipl.-Chem.; Biering, Holger, Dr. Dipl.-Chem.; Schilling, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Matschiner, Hermann, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Trautner, Kurt, Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Büro für Neuererbewegung und Schutzrechte, 4020 Halle, Domplatz 4
-

- (54) Verfahren zur Herstellung von substituierten Nitrobenzoheterozyklen
-

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Nitrobenzoheterozyklen der allgemeinen Formel I, in der R₁ Schwefel oder eine Iminogruppierung, R₂ eine Amino-, Hydroxy- oder eine Mercaptogruppe und R' ein Halogen, ein Alkyl-, Aryl-, Alkoxy- oder Phenoxyrest in den Positionen 4, 6 oder 7 bedeutet. Durch die Erfindung werden substituierte Nitrobenzoheterozyklen nach einem technisch einfachen Verfahren aus leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen in hohen Ausbeuten hergestellt. Die Verbindungen werden erhalten, indem substituierte Dinitroverbindungen der allgemeinen Formel II, in der R eine Gruppe darstellt, die mindestens ein elektrophiles Kohlenstoffatom, vorzugsweise in den Gruppen -SCN, -NH₂CN, -NHC(O)NH₂, -SC(S)N(CH₃)₂ enthält, und in der R' die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel I hat, reduziert werden. - Formel I -

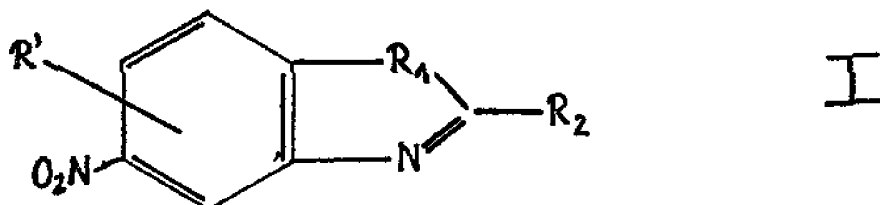
6 Seiten

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von substituierten Nitrobenzoheterozyklen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von substituierten Nitrobenzoheterozyklen der allgemeinen Formel I, in der R_1 Schwefel oder eine Iminogruppierung, R_2 eine Amino-, eine Hydroxy- oder eine Mercaptogruppe und R' ein Halogen, einen Alkyl-, Aryl-, Alkoxy- oder einen Phenoxyster in den Positionen 4, 6 oder 7 bedeutet.



Derartig substituierte Nitrobenzoheterozyklen sind reaktive und vielseitig einsetzbare Zwischenprodukte für Farbstoffkomponenten, Pflanzenschutzmittel, Pflanzenwachstumsstoffe und Pharmaka. Es sind Umsetzungen an der Gruppierung R_1 , an dem Rest R_2 und an der Nitrogruppe möglich, die durch Reduktion leicht in eine Aminofunktion überführt werden kann.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß substituierte Nitrobenzoheterozyklen dieser Art aus entsprechend substituierten o-Phenylendiaminen

oder o-Aminothiophenolen darstellbar sind. So werden Nitrobenzimidazolone aus o-Phenylendiaminen und Harnstoff oder durch Nitrierung von Benzimidazolonen dargestellt (DE-Patent 2 725 957; Schindlbauer u.a., Mh,Chem. 107, 1307 - 10). Nitrobenzimidazole können aus substituierten o-Phenylendiaminen und Bromcyan gewonnen werden (Berg, u.a. J. chem. soc. 1961, 5275-84). Mercaptobenzothiazole sind aus o-Aminothiophenolen und Schwefelkohlenstoff zugänglich. Aminonitrobenzothiazole können durch Aminierung von Nitrobenzothiazolen hergestellt werden (Veltmann, Zh,Obch.Khim. 30, 1363-66).

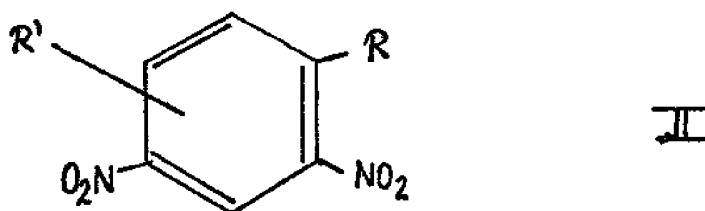
Die Nachteile dieser Verfahren sind, daß von den entsprechend substituierten o-Phenylendiaminen beziehungsweise von den entsprechend substituierten o-Aminothiophenolen, die nur über mehrere Syntheseschritte zu erhalten sind, ausgegangen wird, und daß weiterhin toxische und explosive Reaktionspartner wie Bromcyan, Schwefelkohlenstoff oder Natriumamid benötigt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein neues, technisch einfach durchführbares Verfahren zur Herstellung verschiedener Klassen von Nitrobenzoheterozyklen aus leicht zugänglichen Ausgangsprodukten und in hohen Ausbeuten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die obengenannten Verbindungen durch eine gezielte Nitrogruppenreduktion, bei der zugleich eine Zyklisierung stattfindet, darzustellen. Es wurde gefunden, daß die substituierten Nitrobenzoheterozyklen der allgemeinen Formel I aus 2,4-Dinitrobenzolen der allgemeinen Formel II, in der R eine Gruppe darstellt, die mindestens ein elektrophiles Kohlenstoffatom enthält, das zwischen zwei oder mehreren gleichen oder verschiedenen Heteroatomen der 5. oder 6. Hauptgruppe steht, wobei eines davon direkt an den Benzolring gebunden ist, vorzugsweise die SCN-, NHCN-, NHC(O)-NH₂- und SC(S) N(CH₃)₂-Gruppen, und R' die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, durch Reduktion, beispielsweise bei erhöhter Temperatur mit Eisenpulver in Eisessig, der in ortho-Stellung zu R stehenden Nitrogruppe herstellbar sind.



Das Gewichtsverhältnis von Verbindung II zu Eisessig soll 1:5 bis 1:20, vorzugsweise 1:10 bis 1:15 betragen. Das Gewichtsverhältnis von Verbindung II zum Reduktionsmittel soll 1:0,5 bis 1:1,5, vorzugsweise 1:0,8 bis 1:1 betragen. Die Reaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 85°C und 120°C durchgeführt. Es ist zweckmäßig, unter Sauerstoffausschluß zu arbeiten. Das Reaktionsprodukt kristallisiert aus, wenn die Essiglösung nach beendeter Reaktion in einen 5 bis 10 fachen Überschuß an Wasser gegeben wird.

Die für die Synthese der Nitrobenzoheterozyklen verwendeten Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel II sind in bekannter Weise leicht aus substituierten 2,4-Dinitrochlorbenzolen und Alkalirhodaniden, Alkalicyanamiden oder technischer Cyanamidlösung und Dithiocarbamaten darstellbar.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1:

22,6 g 2,4 Dinitrophenylharnstoff werden in 250 g Eisessig gegeben und unter Rühren bis zum Sieden erhitzt, wobei Stickstoff durch die Apparatur geleitet wird. Dann wird die Heizquelle entfernt und 15 g Eisenpulver so zugegeben, daß die Lösung gleichmäßig weitersiedet. Nachdem die gesamte Menge an Eisen im Reaktionsgefäß ist, wird nochmals einige Minuten zum Sieden erhitzt. Man läßt dann etwas abkühlen und gießt die Essiglösung in 1000 g kaltes Wasser. Das 5-Nitrobenzimidazolone fällt aus und wird abgenutscht. Anschließend wird es aus Eisessig umkristallisiert.

Fp. 310°C (Literatur 308°C)

Ausbeute: 88 %

Beispiel 2:

20,8 g 2,4 Dinitrophenylcyanamid werden mit 200 g Eisessig gemischt und wie im Beispiel 1 beschrieben, mit 20 g Eisenpulver reduziert.

Es bildet sich 2-Amino-5-Nitrobenzimidazol.

Fp. 222 - 223°C (Literatur 222 - 223°C)

Ausbeute: 55 %

Beispiel 3:

22,5 g 2,4-Dinitrophenylrhodanid werden in 200 g Eisessig mit 22 g Eisenpulver wie unter Beispiel 1 beschrieben, umgesetzt.

Es bildet sich 2-Amino-5-Nitrobenzothiazol.

Fp. 310°C (Literatur 308°C)

Ausbeute: 68 %

Beispiel 4:

28,7 g 2,4-Dinitro(N,N-Dimethyl)dithiocarbamat werden in 350 g Eisessig wie im Beispiel 1 mit 30 g Eisenpulver umgesetzt. Es bildet sich 2-Mercapto-5-Nitrobenzothiazol.

Fp. 223°C (Literatur 223°C)

Ausbeute: 60 %

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von substituierten Nitrobenzoheterozyklen der allgemeinen Formel I, in der R_1 Schwefel oder eine Iminogruppierung, R_2 eine Amino-, eine Hydroxy-, Aryl-, Alkoxy- oder Phenoxyrest in den Positionen 4,6 oder 7 bedeutet, gekennzeichnet dadurch, daß 2,4-Dinitrobenzole der allgemeinen Formel II, in der R eine Gruppe darstellt, die mindestens ein elektrophiles Kohlenstoffatom enthält, das zwischen zwei oder mehreren gleichen oder verschiedenen Heteroatomen der 5. oder 6. Hauptgruppe steht, wobei eines davon direkt an den Benzolring gebunden ist, vorzugsweise die SCN-, NHCN-, $NH-C(O)-NH_2$ - und $SC(S)N(CH_3)_2$ -Gruppen und R' die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, reduziert werden, beispielsweise mit Eisenpulver in Eisessig bei erhöhter Temperatur.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Reduktion in Eisessig durchgeführt wird, wobei das Gewichtsverhältnis von Verbindung II zu Eisessig 1:5 bis 1:20, vorzugsweise 1:10 bis 1:15 beträgt.
3. Verfahren gemäß Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß als Reduktionsmittel Eisen in Pulverform eingesetzt wird, wobei das Gewichtsverhältnis von Verbindung II zum Reduktionsmittel 1:0,5 bis 1:1,5, vorzugsweise 1:0,8 bis 1:1 beträgt.
4. Verfahren gemäß Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Reduktion vorzugsweise zwischen $85^{\circ}C$ und $120^{\circ}C$ durchgeführt wird.