

1) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 043-6461

(11)

155 993

Int.Cl.³

3(51) C 07 D 491/107

AT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

1) WP C 07 D/ 217 177

(22) 28.11.79

(44) 21.07.82

-) VEB FILMFABRIK WOLFEN; DD;
-) KIRSCHKE, KLAUS, DR. DIPL.-CHEM.; SCHMITZ, ERNST, PROF. DR. DIPL.-CHEM.;
-) WEST, GERD, DR. DIPL.-CHEM.; GRUENDEMANN, EGON, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
-) siehe (72)
-) DIPL.-CHEM. VIKTORIA PRELL, VEB FILMFABRIK WOLFEN, FOTOCH. KOMB. 4440 WOLFEN 1

1) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SPIRO[Δ^2 -PYRAZOLIN-5-ON-4,2'-OXIRANEN]

1) Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem die unten genannten Verbindungen unter einfachen Reaktionsbedingungen und in hohen Ausbeuten gewonnen werden können. Das wird erreicht durch Umsetzung von 4-Alkyliden- bzw. 4-Benzyliden- Δ^2 -pyrazolin-5-onen mit Wasserstoffperoxid. Die Verbindungen können als Zwischenprodukte für organische Synthesen verwendet werden. -Formel -

217 177

Verfahren zur Herstellung von Spiro- Δ^2 -pyrazolin-5-on-
4,2'-oxiranen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Spiro Δ^2 -pyrazolin-5-on-4,2'-oxiranen, die als Zwischenprodukte für organische Synthesen verwendet werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Spiro- Δ^2 -pyrazolin-5-on-4,2'-oxiranen ist bisher nicht bekannt. Es sind lediglich Umsetzungen von beispielsweise α , β -ungesättigten Aldehyden, Ketonen und Carbonsäureestern mit Wasserstoffperoxid in alkalischem Medium bekannt, wie z.B. im Methodicum Chemicum, Bd. 5, 1975, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Academic Press N.Y. San Francisco, London S. 173 beschrieben.

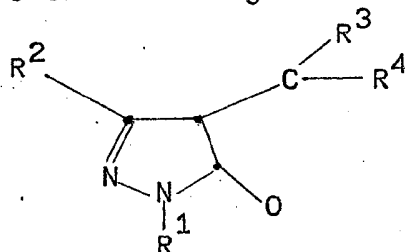
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Spiro[Δ^2 -pyrazolin-5-on-4,2'-oxiranen] zu finden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem es gelingt, Spiro[Δ^2 -pyrazolin-5-on-4,2'-oxiranen] unter einfachen Reaktionsbedingungen und in hohen Ausbeuten zu gewinnen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Δ^2 -Pyrazolin-5-one der allgemeinen Formel



in der R^1 Aryl oder substituiertes Aryl, R^2 Aryl, Aralkyl, Alkylamino, Aralkylamino, Arylamino, Acylamino, Alkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy, R^3 und R^4 Alkyl, Aryl und bzw. oder Wasserstoff bedeuten, mit Wasserstoffperoxid bei -10 bis +30 °C umgesetzt. Die zum Einsatz gelangenden 4-Alkyliden- Δ^2 -pyrazolin-5-one werden durch Kondensation von entsprechenden Δ^2 -Pyrazolin-5-onen mit Ketonen oder Aldehyden in bekannter Weise erhalten. So sind für das erfindungsgemäße Verfahren z.B. folgende Verbindungen als Ausgangsprodukt geeignet:

3-Methyl-1-phenyl-4-isopropyliden- Δ^2 -pyrazolin-5-on
 3-Heptadecyl-1-phenyl-4-isopropyliden- Δ^2 -pyrazolin-5-on
 3-Heptadecyl-1-(4-nitrophenyl)-4-isopropyliden- Δ^2 -pyrazolin-5-on
 3-Heptadecyl-1-(4-nitrophenyl)-4-benzyliden- Δ^2 -pyrazolin-5-on

3-Heptadecyl-1-(2,5-dichlorphenyl)-4-isopropyliden-
 Δ^2 -pyrazolin-5-on

3-Heptadecyl-1-(2,4,6-trichlorphenyl)-4-cyclohexyliden-
 Δ^2 -pyrazolin-5-on

3-Stearoylamino-1-(2,4,6-trichlorphenyl)-4-isopropyliden-
 Δ^2 -pyrazolin-5-on

3- { 3-~~4~~-(2,4-Di-tert.-amylphenoxy)-butyramido_7-benz-
amido } -1-(2,4,6-trichlorphenyl)-4-isopropyliden- Δ^2 -
pyrazolin-5-on

3-Äthoxy-1-phenyl-4-isopropyliden- Δ^2 -pyrazolin-5-on

1,3-Diphenyl-4-isopropyliden- Δ^2 -pyrazolin-5-on

Die 4-Alkyliden- bzw. 4-Benzyliden- Δ^2 -pyrazolin-5-one werden in einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung suspendiert und 4 bis 30 Stunden gerührt. Um Reste noch nicht umgesetzter Ausgangsverbindung zur Reaktion zu bringen, kann gegen Ende der Reaktion eine katalytische Menge einer Mineralsäure zugesetzt werden. Die Umsetzung kann aber auch so durchgeführt werden, daß die 4-Alkyliden- bzw. 4-Benzyliden- Δ^2 -pyrazolin-5-one in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel, vorzugsweise Diäthyläther, gelöst oder suspendiert und dann nach Zugabe von wäßriger Wasserstoffperoxidlösung mehrere Stunden kräftig gerührt werden. Zusatz von katalytischen Mengen Mineralsäuren erhöht die Epoxydierungsgeschwindigkeit. Beim Arbeiten im alkalischen Medium wird das 4-Alkyliden- bzw. 4-Benzyliden- Δ^2 -pyrazolin-5-on in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel, z.B. Methanol oder Äthanol, gelöst oder suspendiert, unter Kühlung mit einer katalytischen Menge einer Base, z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, und anschließend mit wäßriger Wasserstoffperoxid-Lösung unter Rühren versetzt.

Die Wasserstoffperoxidmenge kann in weiten Grenzen variiert werden, von stöchiometrischer Menge bis zu einem großen Überschuß, bezogen auf das Δ^2 -Pyrazolin-5-on, wobei die H_2O_2 -Konzentration vorzugsweise zwischen 10 und 40 Masseprozent beträgt.

Die Reaktionstemperatur bei der Arbeitsweise in neutralem bzw. saurem Medium liegt bei Raumtemperatur, vorzugsweise bei 20 bis 30 °C. Bei der Arbeitsweise im alkalischen Medium wird vorzugsweise bei -10 bis +25 °C, insbesondere bei -5 bis +5 °C, gearbeitet.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

9,7 g 3-Methyl-4-isopropyliden-1-phenyl- Δ^2 -pyrazolin-5-on werden in 100 ml 33 %iger wäßriger Wasserstoffperoxid-Lösung unter kräftigem Rühren suspendiert. Nach 5std. Rühren bei 20 °C werden 2 Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt und eine weitere Stunde gerührt. Dann wird abgesaugt, mit Wasser wasserstoffperoxidfrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Es werden 9,3 g Spiro [$\bar{3}$ -methyl-1-phenyl- Δ^2 -pyrazolin-5-on-4,2'-3',3'-dimethyloxiran]₇ vom Smp. 72 °C erhalten.

Beispiel 2

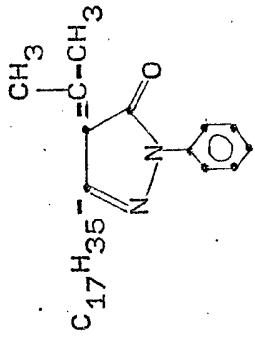
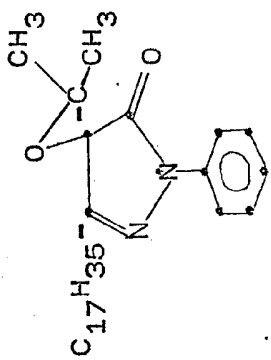
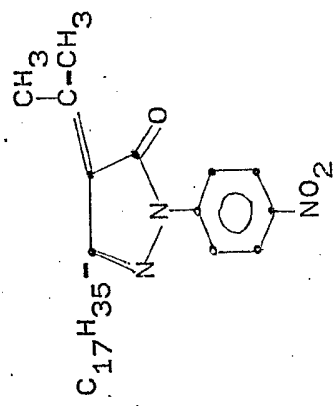
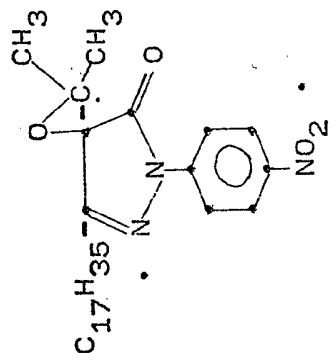
4,3 g 3-Methyl-4-isopropyliden-1-phenyl- Δ^2 -pyrazolin-5-on werden in 75 ml Methanol gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dann werden 0,2 ml 30 %iger Natronlauge zugegeben und bei -5 °C 4,6 g 30 %iges Wasserstoffperoxid unter Rühren zugetropft. Nach 2std. Rühren wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Es werden 2,0 g Spiro [$\bar{3}$ -methyl-1-phenyl- Δ^2 -pyrazolin-5-on-4,2'-3', 3'-dimethyloxiran]₇ vom Smp. 72 °C erhalten.

Beispiele 3 - 7

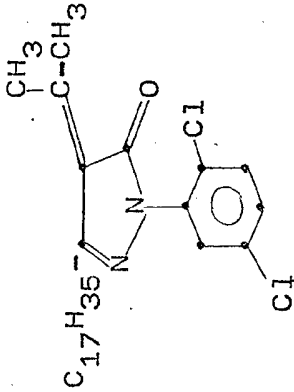
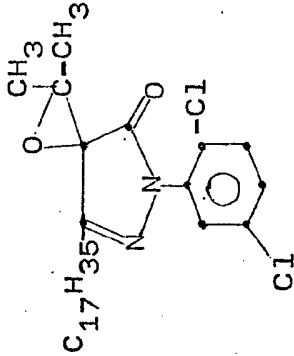
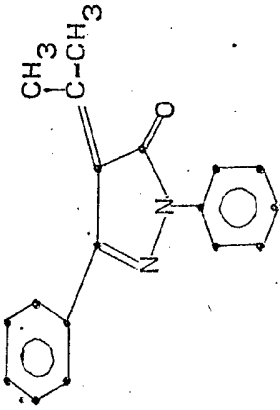
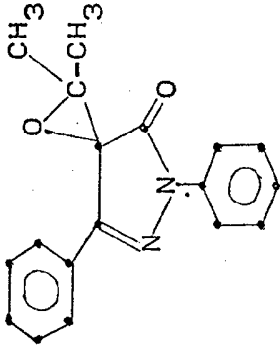
10 mmol 4-Isopropyliden- Δ^2 -pyrazolin-5-on werden in 50 ml Diäthyläther gelöst oder suspendiert. Dann werden bei 25 °C 30 ml 30 %iges wäßriges Wasserstoffperoxid und 0,4 ml konz. Schwefelsäure unter Rühren hinzugefügt. Die Mischung wird bei 25 °C 4 bis 30 Stunden kräftig gerührt und 12 Stunden stengelassen. Die ätherische Schicht wird H_2O_2 -frei gewaschen, getrocknet und zur Trockne eingeengt. Beim Arbeiten in Suspension wird das Reaktionsprodukt abgesaugt und H_2O_2 -frei gewaschen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle enthalten.

- 6 -

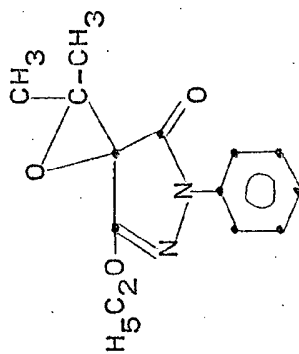
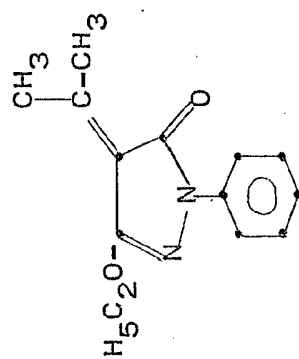
T a b e l l e

Bei- spiel	Einsatzprodukt	Endprodukt	Reaktions- zeit/Std.	Aus- beute %	Smp. °C
3			5	89	67-69
4			30	82	116-118

- 7 -

Bei- spiel	Einsatzprodukt	Endprodukt	Reaktions- zeit/Std.	Aus- beute %	Smp. °C
5	 <chem>Cc1c(=O)[n+]1c2cc(Cl)cc(Cl)c2C(=O)c3ccccc3</chem>	 <chem>Cc1c(=O)[n+]1c2cc(Cl)cc(Cl)c2C(=O)c3ccccc3</chem>	4	90	36-40
6	 <chem>Cc1c(=O)[n+]1c2ccccc2C(=O)c3ccccc3</chem>	 <chem>Cc1c(=O)[n+]1c2ccccc2C(=O)c3ccccc3</chem>	6	68	117-118

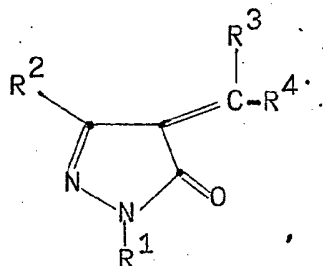
Bei- spiel	Einsatzprodukt	Endprodukt	Reaktions- zeit/Std.	Aus- beute %	Smp. °C
---------------	----------------	------------	-------------------------	--------------------	------------



5 73 65-66

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Spiro[Δ^2 -pyrazolin-5-on-4,2'-oxiranen]7, gekennzeichnet dadurch, daß man Δ^2 -Pyrazolin-5-one der allgemeinen Formel



in der R^1 Aryl oder substituiertes Aryl,

R^2 Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkylamino, Aralkylamino, Arylamino, Acylamino, Alkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy,

und R^3
 R^4 Alkyl, Aryl und bzw. oder Wasserstoff
bedeuten,

mit Wasserstoffperoxid bei -10 bis $+30^\circ\text{C}$ umgesetzt.

2. Verfahren zur Herstellung von Spiro[Δ^2 -pyrazolin-5-on-4,2'-oxiranen]7, nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man für die Umsetzung 10 bis 40 %iges Wasserstoffperoxid verwendet.
3. Verfahren zur Herstellung von Spiro[Δ^2 -pyrazolin-5-on-4,2'-oxiranen]7 nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man die Umsetzung in Gegenwart eines mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittels durchführt.

4. Verfahren zur Herstellung von Spiro $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \Delta^2 \end{smallmatrix}$ -pyrazolin-5-on-4,2'-oxiranen nach Punkt 1, gekennzeichnet durch, daß dem Reaktionsgemisch eine katalytische Menge Mineralsäure zugesetzt wird.
5. Verfahren zur Herstellung von Spiro $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \Delta^2 \end{smallmatrix}$ -pyrazolin-5-on-4,2'-oxiranen nach Punkt 1, gekennzeichnet durch, daß man die Umsetzung in alkalischem Medium durchführt.