

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **279 672 A1**

4(51) C 07 D 307/66

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 D / 325 377 7	(22)	31.01.89	(44)	13.06.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Akademie der Wissenschaften C. D. DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
(72)	Jähnisch, Klaus, Dr. sc. nat.; Ambrosi, Horst-Dieter, Dr. rer. nat.; Seeboth, Helmuth, Prof. Dr. habil., DD

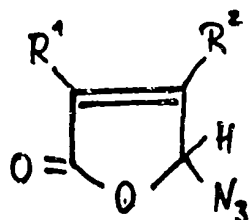
(54)	Verfahren zur Herstellung von neuen 5-Azido-4-halogen-2(5H)-furanonen
------	---

(55) 5-Azido-4-halogen-2(5H)-furanon; 4,5-Dihalogen-2(5H)-furanon; Natriumazid; polares Lösungsmittel; dipolar aprotisches Lösungsmittel; Pflanzenschutzmittel; 4,5-Diazido-2(5H)-furanon

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen 5-Azido-4-halogen-2(5H)-furanonen, die als Zwischenprodukte für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und als Ausgangsverbindungen für die Herstellung von 4,5-Diazido-2(5H)-furanonen geeignet sind. Gemäß Ziel und Aufgabe der Erfindung, eine technisch einfache und ökonomische Methode zur Synthese dieser Verbindungen auf der Grundlage leicht zugänglicher Ausgangsstoffe zur Verfügung zu stellen, werden erfindungsgemäß 4,5-Dihalogen-2(5H)-furanone mit Natriumazid in polaren oder dipolar aprotischen Lösungsmitteln im Temperaturbereich von -10 bis 20°C zur Reaktion gebracht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von neuen 5-Azido-4-halogen-2(5H)-furanonen der allgemeinen Formel I,

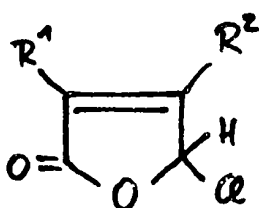


I

in der

R¹ Phenoxy, 2-Methoxyphenoxy, 4-Methoxyphenoxy, 2,4-Dimethoxyphenoxy, 4-Methylphenoxy, 4-Chlorphenoxy, 4-Bromphenoxy, 2,4,5-Trichlorphenoxy, 4-Chlor-3-methylphenoxy und
R² Chlor, Brom Iod bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, daß 4,5-Dihalogen-2(5H)-furanone der allgemeinen Formel II,



II

in der R¹ und R² die obengenannten Bedeutungen haben, mit einer äquimolaren Menge Natriumazid in einem polaren oder dipolar aprotischen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen -10°C und 20°C umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als polares Lösungsmittel Methanol und als dipolar aprotisches Lösungsmittel Acetonitril verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei Temperaturen zwischen 0°C und 5°C umgesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen 5-Azido-4-halogen-2(5H)-furanonen, die als Zwischenprodukte für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und als Ausgangsverbindungen für die Herstellung von 4,5-Diazido-2(5H)-furanonen geeignet sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß 3,4-Dihalogen-5-hydroxy-2(5H)-furanone durch Halogenierung von Furfural oder Butindiol-1,4 erhalten werden können. Substituiert man die 5-Hydroxygruppe in diesen Furanonen z. B. durch eine Alkoxygruppe, so läßt sich das Halogen in 4-Stellung durch Nucleophile wie aromatische Amine, Phenolate oder Azid austauschen. Die z. B. auf diesem Wege erhaltenen 5-Alkoxy-4-azido-3-halogen-2(5H)-furanone sind Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Halogencyanketenen, die als Synthone in der Synthesechemie verwendet werden. 5-Azido-4-halogen-2(5H)-furanone sind bisher nicht beschrieben.

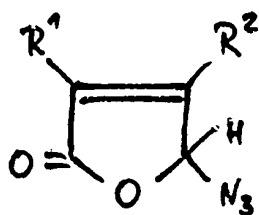
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, eine technisch einfache und ökonomische Methode zur Herstellung von 5-Azido-4-halogen-2(5H)-furanonen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, unter Verwendung von leicht zugänglichen Ausgangsstoffen neue 5-Azido-4-halogen-2(5H)-furanone herzustellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von 5-Azido-4-halogen-2(5H)-furanonen der allgemeinen Formel I,



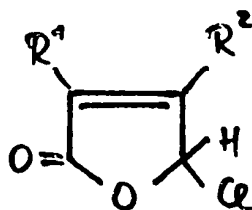
I

in der

R¹ Phenoxy, 2-Methoxyphenoxy, 4-Methoxyphenoxy, 2,4-Dimethoxyphenoxy, 4-Methylphenoxy, 4-Chlorphenoxy, 4-Bromphenoxy, 2,4,5-Trichlorphenoxy, 4-Chlor-3-methylphenoxy und

R² Chlor, Brom, Iod bedeuten,

indem erfindungsgemäß 4,5-Dihalogen-2(5H)-furanone der allgemeinen Formel II,



II

in der R¹ und R² die obengenannten Bedeutungen haben, mit einer äquimolaren Menge Natriumazid in polaren Lösungsmitteln, vorzugsweise Methanol, oder in dipolar aprotischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Acetonitril, bei Temperaturen im Bereich zwischen -10°C und 20°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 5°C, umgesetzt werden.

Das Endprodukt erhält man durch Zugabe von Wasser, durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise Diethylether, und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum.

Die als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten 4,5-disubstituierten 2(5H)-Furanone der allgemeinen Formel II sind nach bekannten technischen Verfahren einfach zugänglich.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung aus 0,5 g (2 mmol) 4,5-Dichlor-3-phenoxy-2(5H)-furanon in 10 ml Methanol gibt man unter Rühren portionsweise innerhalb einer Stunde 0,13 g (2 mmol) Natriumazid. Anschließend wird das Gemisch mit 20 ml Wasser verdünnt, mit 20 ml Diethylether extrahiert und die etherische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Eindampfen im Vakuum erhält man 0,38 g (75,7% d. Th.) 5-Azido-4-chlor-3-phenoxy-2(5H)-furanon.

Beispiel 2

Die Reaktion von 0,5 g (1,8 mmol) 4,5-Dichlor-3-(p-methoxyphenoxy)-2(5H)-furanon mit 0,12 g (1,8 mmol) Natriumazid in 10 ml Acetonitril analog Beispiel 1 gibt 0,42 g (84% d. Th.) 5-Azido-4-chlor-3-(p-methoxyphenoxy)-2(5H)-furanon.

Beispiel 3

Die Reaktion von 0,5 g (1,8 mmol) 4,5-Dichlor-3-(p-chlorphenoxy)-2(5H)-furanon mit 0,12 g (1,8 mmol) Natriumazid analog Beispiel 1 gibt 0,35 g (68,8% d. Th.) 5-Azido-4-chlor-3-(p-chlorphenoxy)-2(5H)-furanon vom Schmelzpunkt 56°C bis 58°C.