



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 D 263/44



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

PATENTSCHRIFT A5

11

632 255

(21) Gesuchsnummer: 2785/78

(22) Anmeldungsdatum: 14.03.1978

(30) Priorität(en): 17.03.1977 DE 2711659

(24) Patent erteilt: 30.09.1982

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 30.09.1982

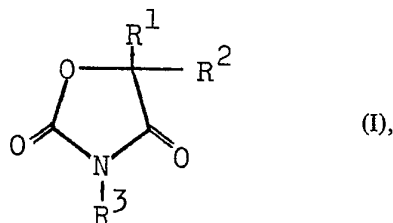
(73) Inhaber:
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh.
(DE)

(72) Erfinder:
Dr. Norbert Götz, Worms (DE)
Dr. Dietrich Mangold, Neckargemünd (DE)
Dr. Bernd Zeeh, Ludwigshafen a.Rh. (DE)

(74) Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

(54) Verfahren zur Herstellung von 2,4-Dioxo-oxazolidinen.

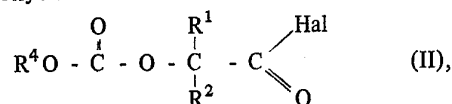
(57) 2,4-Dioxo-oxazolidine der Formel I



worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und einen aliphatischen Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R³ einen gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Fluor, Methyl oder Methoxy substituierten Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten, werden durch Umsetzung von aromatischen Aminen der Formel III



mit α -Hydroxycarbonsäurederivaten der Formel II

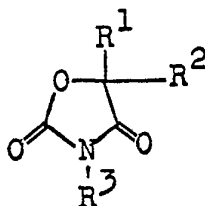


in der Hal ein Halogenatom und R⁴ einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, in Gegenwart einer Base, bei Temperaturen zwischen 0 und 150°C hergestellt.

Die erhaltenen Verbindungen werden als Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln verwendet.

PATENTANSPRUCH

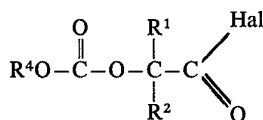
Verfahren zur Herstellung von 2,4-Dioxooxazolidinen der Formel



worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und einen aliphatischen Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^3 einen gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Fluor, Methyl oder Methoxy substituierten Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man aromatische Amine der Formel



in der R^3 die obengenannte Bedeutung hat, mit α -Hydroxycarbonsäurederivaten der Formel

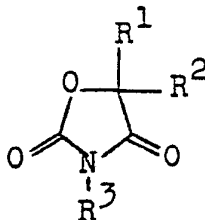


in der R^1 und R^2 die obengenannten Bedeutungen haben, Hal ein Halogenatom und R^4 einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, in Gegenwart einer Base, bei Temperaturen zwischen 0 und 150° C umsetzt.

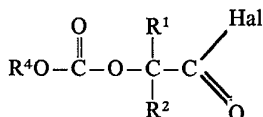
Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von 2,4-Dioxooxazolidinen durch Umsetzung von α -Hydroxycarbonsäurederivaten mit aromatischen Aminen.

Es ist bekannt, 2,4-Dioxooxazolidine aus α -Hydroxyalkan-carbonsäureestern und Isocyanaten herzustellen (Elderfield, «Heterocyclic Compounds» (Wiley, New York 1957), Band 5, Seiten 411 bis 417, DAS Nr. 1811843, DOS Nr. 2022494). Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass als Ausgangsstoffe Isocyanate verwendet werden müssen, die zum Teil relativ teure Produkte sind und als recht reaktive Stoffe bei längerer Lagerung zu Veränderungen neigen.

Es wurde nun gefunden, dass man 2,4-Dioxooxazolidine der Formel



worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und einen aliphatischen Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Methyl- oder Vinylgruppe, und R^3 einen, gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Fluor, Methyl oder Methoxy substituierten, aromatischen Rest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen Phenylrest bedeutet, vorteilhaft erhält, wenn man α -Hydroxycarbonsäurederivate der Formel



in der R^1 und R^2 die obengenannten Bedeutungen haben, Hal ein

Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom, und R^4 einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, mit aromatischen Aminen der Formel



in der R^3 die obengenannte Bedeutung hat, in Gegenwart einer Base, vorzugsweise eines tertiären Amins, bei Temperaturen zwischen 0 und 150° C, vorzugsweise zwischen 20 und 120° C, umsetzt.

Die Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens liegen darin, dass man die technisch gut zugänglichen und billigen aromatischen Amine anstelle der schwierig zugänglichen Isocyanate als Ausgangsprodukte verwenden kann.

Als Ausgangsstoffe II kommen in Frage:

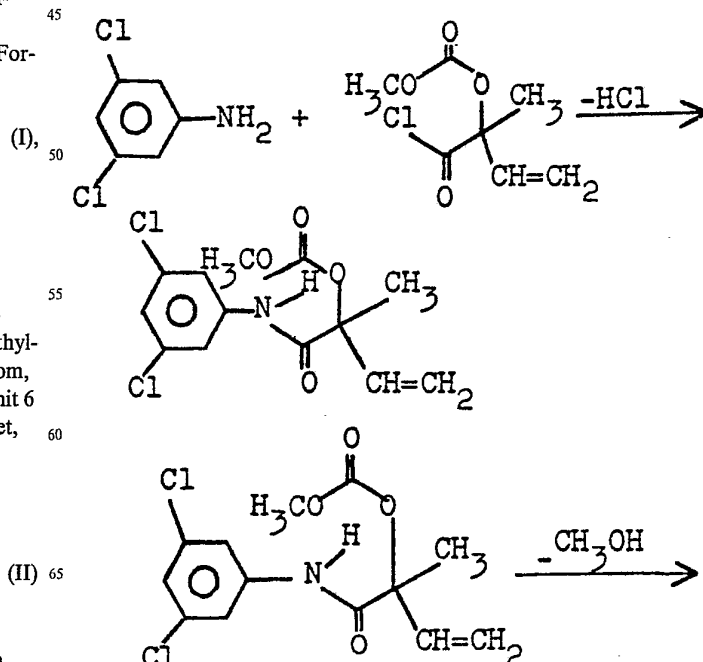
2-(Methoxycarbonyloxy)-2-methylpropionsäurechlorid, 2-(Äthoxycarbonyloxy)-2-methylpropionsäurechlorid, 2-(Methoxycarbonyloxy)-2-methyl-but-3-ensäurechlorid, 2-(Äthoxycarbonyloxy)-2-methyl-but-3-ensäurechlorid, 2-(Isopropoxycarbonyloxy)-2-methyl-but-3-ensäurechlorid, 2-(n-Butoxycarbonyloxy)-2-methyl-but-3-ensäurechlorid, 2-(Methoxycarbonyloxy)-2-methyl-but-3-ensäurebromid, 2-(Methoxycarbonyloxy)-2-methyl-but-3-ensäurechlorid und 2-(Äthoxycarbonyloxy)-2-methyl-but-3-ensäurechlorid.

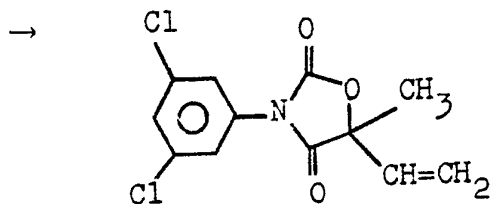
Zur Herstellung der Ausgangsstoffe II geht man zweckmässig aus von α -Hydroxyaldehyddialkylacetalen oder Glyoxaldialkylacetalen, wie beispielsweise Methylglyoxaldimethylacetal (DBP Nr. 1252193, DAS Nr. 2338665), die mit Grignardverbindungen oder Alkinverbindungen, wie Acetylen, nach der in DBP Nr. 1768877 beschriebenen Arbeitsweise oder durch partielle Hydrierung der Alkinylverbindungen nach DBP Nr. 1115238 in die entsprechenden α -Hydroxyaldehyddialkylacetale überführt werden. Diese α -Hydroxyaldehyddialkylacetale werden durch Umsetzung der Hydroxylgruppe mit Chlorkohlensäureestern, Spaltung der Acetalgruppierung, Oxidation der freien Aldehyde zu den entsprechenden Säuren und anschliessende Phosgenierung in die Ausgangsstoffe II überführt.

Folgende Amine kommen beispielsweise als Ausgangsstoffe III in Betracht:

Anilin; 2-, 3- und 4-Chloranilin; 2-, 3- und 4-Methylanilin; 2-, 3- und 4-Bromanilin; 2-, 3- und 4-Fluoranilin; 2-, 3- und 4-Methoxyanilin; 2,3-Dichloranilin; 3,4-Dichloranilin; 2,6-Dichloranilin; 3,5-Dichloranilin; 2,3,4-Trichloranilin; 3,4,5-Trichloranilin; 2,4,6-Trichloranilin; 2,3,6- und 2,3,5-Trichloranilin.

Die Umsetzung kann im Falle der Verwendung von 3,5-Dichloranilin und 2-(Methoxycarbonyloxy)-2-methyl-but-3-ensäurechlorid als Ausgangsprodukte durch folgende Formeln wiedergegeben werden:





Die Reaktion wird in der Regel bei Temperaturen zwischen 0 bis 150° C, vorzugsweise bei 20 bis 120° C, drucklos oder unter Druck, durchgeführt.

Als Lösungsmittel verwendet man zweckmässig unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösungsmittel. Es kommen beispielsweise in Frage: aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Äthylbenzol, o-, m-, p-Xylol, Isopropylbenzol; Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,1-Dichloräthan, 1,2-Dichloräthan, Trichloräthan, Tetrachloräthan, Chlorbenzol, o-, m- und p-Dichlorbenzol, o-, m- und p-Chlortoluol; Äther wie Diisopropyläther, Di-n-butyläther, Cyclohexylmethyläther, Anisol, Tetrahydrofuran, Dioxan; Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Methylisopropylketon, Diisopropylketon, Cyclohexanon.

Der im ersten Reaktionsschritt freiwerdende Chlorwasserstoff wird durch Zugabe der stöchiometrischen Menge einer Base, vorzugsweise eines tertiären Amins, neutralisiert. Da der zweite Reaktionsschritt basenkatalysiert ist, kann man bei Verwendung eines geringen Überschusses an tertiärem Amin ohne Isolierung des noch nicht cyclisierten Zwischenproduktes in einer Stufe zum gewünschten Endprodukt gelangen.

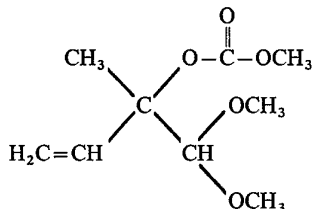
Als Basen kommen beispielsweise folgende tertiären Amine in Frage: Trimethylamin, Triäthylamin, Pyridin, Dimethylanilin, Chinolin, Diäthylanilin, N-Äthylpiperidin, N-Methylpyrrolidin, Tri-n-propylamin, Triisopropylamin, Tri-n-butylamin, Triisobutylamin, Tri-sek.-butylamin, Tri-n-pentylamin, Tri-n-hexylamin, Tri-n-heptylamin, Tri-n-octylamin, Tri-(2-äthylhexyl)-amin und Tri-(2-methylpentyl)amin.

Die nach dem Verfahren der Erfindung herstellbaren Verbindungen finden als Wirkstoffe von Pflanzenschutzmitteln Verwendung (DOS Nr. 2207576).

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile bedeuten Gewichtsteile; Raumteile verhalten sich zu ihnen wie Liter zu Kilogramm.

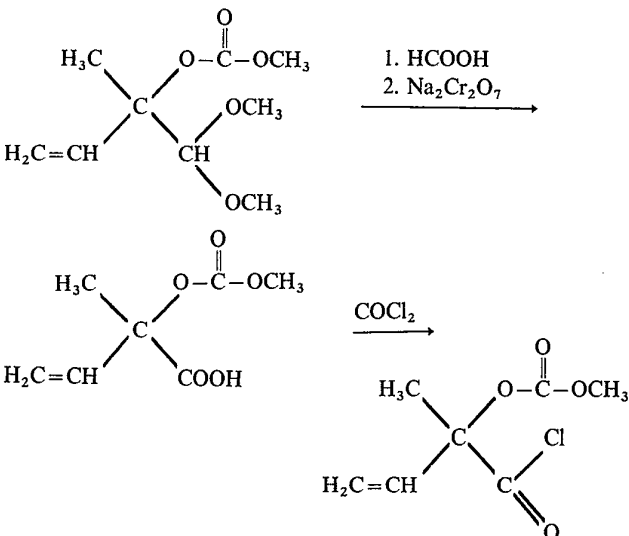
Beispiel 1:

a) 1,1-Dimethoxy-2-methyl-2-(methoxycarbonyloxy)-3-buten



1000 Teile Toluol und 292 Teile 1,1-Dimethoxy-2-methyl-2-hydroxy-3-buten werden vorgelegt, sodann fügt man bei 90 bis 100° C 437 Teile 30prozentige methanolische Natriummethylatlösung langsam zu und destilliert gleichzeitig Methanol bis zum Erreichen einer Innentemperatur von 107° C ab. Anschliessend fügt man bei 30° C 236 Teile Chlorkohlensäuremethylester zu und rührt 8 h weiter. Die Mischung wird anschliessend mit 500 Teilen Wasser gerührt, danach wird die organische Phase von der wässrigen Phase getrennt. Neben nicht umgesetztem 1,1-Dimethoxy-2-methyl-2-hydroxy-3-buten liefert die destillative Aufarbeitung der organischen Phase 348 Teile 1,1-Dimethoxy-2-methyl-2-(methoxycarbonyloxy)-3-buten, $K_{p20} = 107$ bis 110° C. Die Ausbeute beträgt 85% der Theorie.

b) 2-Methyl-2-(methoxycarbonyloxy)-but-3-ensäurechlorid



In einer Rührapparatur mit Destillationsaufsatz werden 204 Teile 1,1-Dimethoxy-2-methyl-2-(methoxycarbonyloxy)-3-buten und 102 Teile Ameisensäure auf 70 bis 80° C erwärmt. Der dabei entstehende Ameisensäuremethylester wird gleichzeitig abdestilliert. Im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe werden anschliessend flüchtige Komponenten bis zu einem Siedepunkt von $K_{p20} = 30$ ° C abdestilliert. Als Rückstand werden 151 Teile rohes 2-Methyl-2-(methoxycarbonyloxy)-but-3-en-1-al erhalten, das ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt werden kann. Die Ausbeute beträgt 95%.

c) In einer Rührapparatur werden 143 Teile 2-Methyl-2-(methoxycarbonyloxy)-but-3-en-1-al (als Rohware aus der vorhergehenden Stufe) in 1700 Teilen Aceton gelöst. Unter Rühren fügt man bei 15° C 156 Teile $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die in 1950 Teilen 40prozentiger wässriger Schwefelsäure gelöst sind, langsam zu und rührt 1 h nach. Sodann wird dreimal mit je 2700 Teilen Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Methylenchloridextrakte werden im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 145 Teile (entsprechend einer Ausbeute von 92%) rohe 2-Methyl-2-(methoxycarbonyloxy)-but-3-ensäure (o-Methoxycarbonylvinylmilchsäure), die ohne Reinigung weiterverarbeitet werden kann.

d) 145 Teile rohe 2-Methyl-2-(methoxycarbonyloxy)-but-3-ensäure (aus der vorhergehenden Stufe) werden in 500 Teilen Toluol gelöst. Anschliessend leitet man unter Rühren in diese toluolische Lösung bei 70 bis 80° C während 3 1/2 h 100 Teile Phosgen ein. Durch destillative Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erhält man 138,5 Teile 2-Methyl-2-(methoxycarbonyloxy)-but-3-ensäurechlorid, $K_{p25} = 105$ ° C. Die Ausbeute beträgt 86,5% der Theorie.

e) Zu einem Gemisch aus 16,2 Teilen 3,5-Dichloranilin und 11,1 Teilen Triäthylamin, die in 100 Teilen Methylenchlorid gelöst sind, wird eine Lösung von 24,9 Teilen 2-Methyl-2-(methoxycarbonyloxy)-but-3-ensäurechlorid bei Raumtemperatur (20° C) zugetropft. Während des Zutropfens steigt die Temperatur auf 40° C. Nach beendetem Zutropfen wird 2 h lang bei 40° C nachgerührt. Anschliessend wird das Reaktionsprodukt dreimal mit je 50 Teilen Wasser gewaschen, die organische Phase dann über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es bleibt ein weisser, kristalliner Niederschlag zurück, der mit 100 Teilen Wasser verrührt wird. Dann wird abgesaugt und der Filtrückstand getrocknet.

Man erhält 18,8 Teile (65,7% der Theorie) N-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-vinylloxazolidin-2,4-dion, $F_p 107$ ° C.

Beispiel 2:

In einer Rührapparatur werden 324 Teile 3,5-Dichloranilin und 300 Teile Triäthylamin in 1600 Teilen Toluol vorgelegt. Bei 20° C tropft man langsam 380 Teile 2-Methyl-2-(methoxycarbonyloxy)-but-3-ensäurechlorid zu und erwärmt anschliessend noch 6 h lang auf 110° C.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird zweimal mit je 400 Teilen Wasser gewaschen. Die organische Phase wird eingeeengt. Der zunächst ölige Rückstand kristallisiert beim Stehen. Nach dem

Absaugen und Trocknen des Rückstandes erhält man 464 Teile (82% der Theorie) N-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-vinyloxazolidin-2,4-dion, Fp 107° C.