

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 143338 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

- (21) Ansøgning nr. 5811/75 (51) Int.Cl.³ C 07 D 253/06
(22) Indleveringsdag 19. dec. 1975
(24) Løbedag 19. dec. 1975
(41) Alm. tilgængelig 22. jun. 1976
(44) Fremlagt 10. aug. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 21. dec. 1974, 2460889, DE

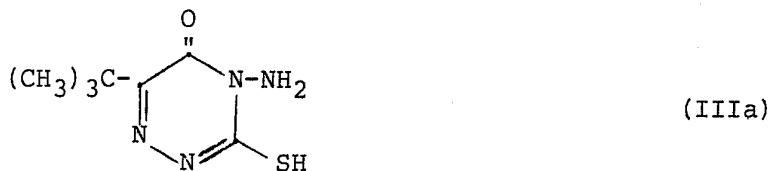
(71) Ansøger BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT, 509 Leverkusen, DE.

(72) Opfinder Walter Merz, DE.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

- (54) Fremgangsmåde til fremstilling
af 6-tert.butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on.

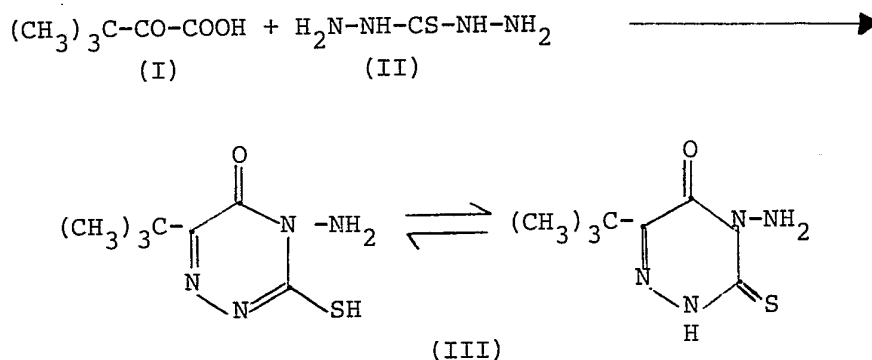
Den foreliggende opfindelse angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af den allerede kendte forbindelse 6-tert.butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on, der kan anvendes som mellemprodukt til syntesen af herbicidt virksomme aktive forbindelser. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af den nævnte forbindelse, der har formen



er af den art, ved hvilken fremstillingen sker via 3,3-dimethyl-2-oxosmørsyre (I) og thiocarbohydrazid (II).

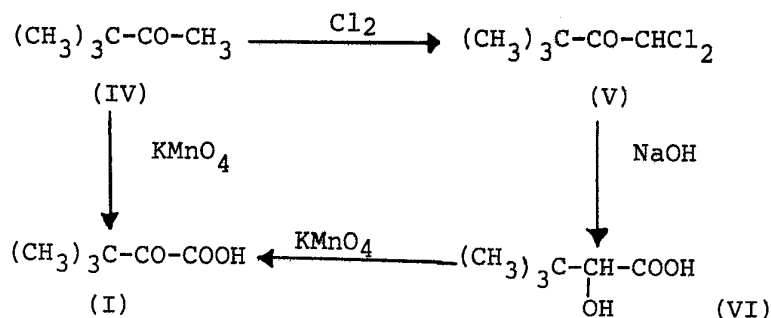
Det er allerede kendt, at man kan fremstille 6-alkyl- eller aryl-substituerede 3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-oner, f.eks. 6-methyl- eller 6-phenyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on, idet man omsætter aliphatiske eller aromatiske α -keto-syrer med thiocarbohydrazid (jvf. Chem. Berichte 97, 2173-2178 (1964)).

Således kan man fremstille 6-tert.butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on (III) ved omsætning af 3,3-dimethyl-2-oxo-smørsyre ("trimethylpyrodruesyre") (I) med thiocarbohydrazid (II):

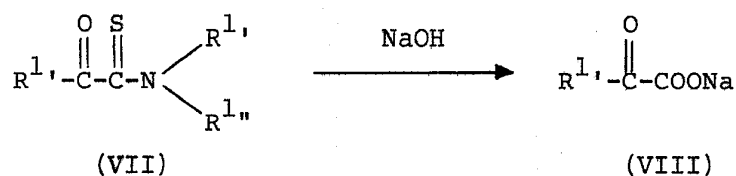


Det tekniske hovedproblem ved denne syntese består i fremstillingen af den som udgangsforbindelse anvendte α -keto-syre (I). Denne fremstilles mest hensigtsmæssigt ved oxidation af pinacolin (IV), og hertil står to teknisk anvendelige metoder til rådighed. Ifølge den første metode oxiderer man pinacolinet med formel (IV) i vandig-alkalisk opløsning med kaliumpermanganat, hvorved man får en vandig opløsning af natriumsaltet af 3,3-dimethyl-2-oxo-smørsyre (I). En ulempe ved denne fremgangsmåde består i anvendelsen af det kostbare kaliumpermanganat og den uundgåelige dannelse af mangandioxid (brunsten), hvis urenheder umuliggør en fornuftig videreforarbejdning, og som må opbevares særskilt.

Ifølge den anden metode omsættes pinacolin (IV) først med elementært chlor til dichlorpinacolin med formel (V), som hydrolyseres med vandig alkalimetahydroxid til natriumsaltet af "trimethyl-mælkesyre" med formel (VI). Oxidationen af forbindelsen med formlen (VI) til "trimethyl-pyrodruesyre" (I) foregår ligeledes kun med kaliumpermanganat, men kræver blot en tredjedel af den ved ovennævnte fremgangsmåde nødvendige mængde. Dog fremkommer der også her mangandioxid som uanvendeligt affald:



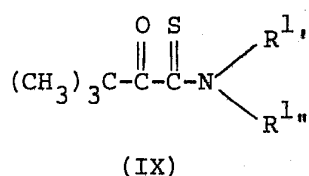
Det er endvidere kendt, at man kan fremstille salte af α -ketocarboxylsyrer med formel (VIII), når man hydrolyserer thioamider med formelen (VII) ved opvarmning med vandig alkalimetallhydroxid (jvf. f.eks. J. Amer. Chem. Soc. 78, 4135-9 (1956)).



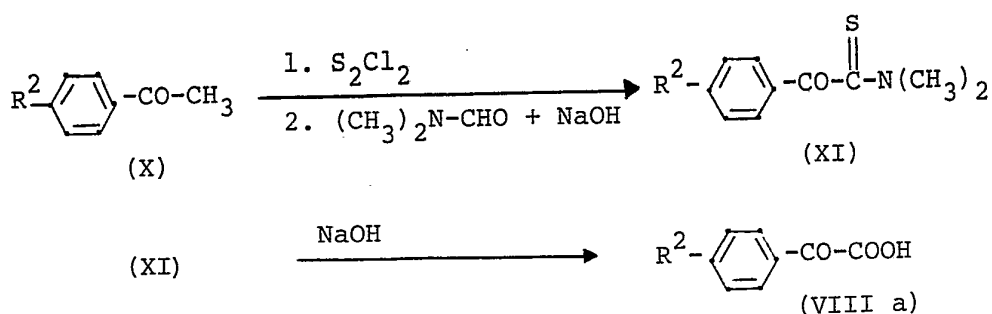
i hvilke

R^{I} , $\text{R}^{\text{I}'}$ og $\text{R}^{\text{I}''}$ betyder aliphatiske eller aromatiske carbonhydridgrupper.

Denne fremgangsmåde er imidlertid uegnet til syntese af "trimethylpyrodruesyre" (I), da man hidtil ikke har kendt nogen brugbar fremgangsmåde til fremstilling af de som udgangsforbindelser nødvendige tert.butyl-glyoxyl-thioamider med formel (IX).



Ved en nyere fremgangsmåde er det muligt at fremstille aryl-glyoxyl-thiodimethylamider (XI), idet man omsætter aromatiske methylketoner (X) med disvovldichlorid (S_2Cl_2) og behandler reaktionsproduktet (en harpiks med ubekendt struktur) opløst i dimethylformamid med fortyndet vandig natriumhydroxidopløsning (jvf. Int. J. Sulfur Chem., A, bind 2, nr. 2, side 89-92 (1972)). Den videre hydrolyse af α -ketothioamiderne (XI) ved opvarmning med vandig natriumhydroxidopløsning giver natriumsaltene af de tilsvarende α -ketocarboxylsyrer (VIII a):



i hvilke

R^2 betyder hydrogen, methyl, chlor og methoxy.

Bortset fra, at denne fremgangsmåde er indskrænket til arylalkylketoner af forbindelses-typen (X), har fremgangsmåden forskellige ulemper: anvendelsen af det kostbare dimethylformamid, der skal anvendes som reaktionsdeltager og samtidig som opløsningsmiddel i overskud, og som ikke kan genvindes på enkel måde, men når frem til spildevandet, den omstændighed, at de dannede aryl-glyoxyl-thiodimethylamider (XI) er delvis opløselige i reaktionsblandingen, hvilket medfører noget tab i udbytte, samt den kendsgerning, at aryl-glyoxyl-thiodimethylamiderne med formel (XI) skal isoleres, før de kan hydrolyseres til de tilsvarende α -ketosyrer.

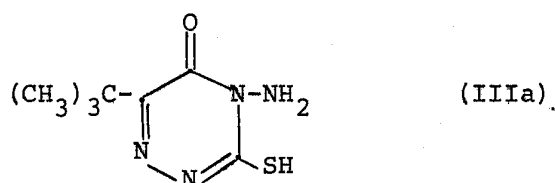
I dansk patentansøgning nr. 199/71 er det beskrevet, at man kan fremstille 3-mercapto-4-amino-6-tert.butyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on ved hydrolyse af den tilsvarende 5-imino-forbindelse, som på sin side kan fås ud fra 2-tert.butylamino-3,3-dimethyl-butyronitril. Det angives i den nævnte patentansøgning, at det som udgangsstof påkrævede α -iminonitril er lettere tilgængeligt end den tilsvarende α -ketosyre. Denne fordel ved den fra den nævnte ansøgning kendte metode må imidlertid ses i sammenhæng med en række ulemper ved samme metode:

- α -iminonitrilerne må fremstilles ud fra de giftige og intensivt ildelugtende isonitriler,
- der fremkommer molære mængder af tert.butylamin-hydrochlorid, som må oparbejdes med deraf følgende teknisk opbud, og
- der må til reaktionen anvendes organiske opløsningsmidler, som omhyggeligt skal elimineres fra spildevandet, hvilket især ved storteknisk fremstilling udgør et yderligere problem.

Disse ulemper kan, som det fremgår af det foranstående, undgås ved anvendelse af α -ketosyrerne selv, men hertil kræves en bekvem og teknisk enkel fremstillingsmetode for disse ketosyrer. Et sådant overraskende teknisk fremskridt er imidlertid netop indeholdt i frem-

gangsmåden ifølge opfindelsen: den glat forløbende og teknisk enkle fremstilling af α -ketosyren ud fra billige og let tilgængelige udgangsmaterialer, idet syren ikke en gang behøver at blive isoleret, men i reaktionsblandingen straks kan videreomsættes til den ønskede 1,2,4-triazinon.

Det har således overraskende vist sig, at man kan fremstille den kendte 6-tert.butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5-(4H)-on med formlen



ud fra 3,3-dimethyl-2-oxo-smørsyre (I) og thiocarbohydrazid (II), når man ifølge opfindelsen

1) omsætter pinacolin med formlen



med et svovlchlorid med formlen



hvor

n betyder 1 eller 2,

ved temperaturer mellem 0 og 80°C, eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel,

2) derpå uden yderligere rensning omsætter reaktionsblandingen direkte med en vandig opløsning af 1-5 mol af en amin med formlen



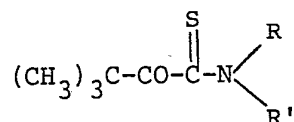
beregnet pr. 1 mol omsat pinacolin (IV),

i hvilken formel

R og R' hver for sig betyder hydrogen, alkyl med 1-8 carbonatomer, cycloalkyl med 5-6 carbonatomer eller eventuelt med methyl eller chlor substitueret aryl med 6-10 carbonatomer, eller hvor

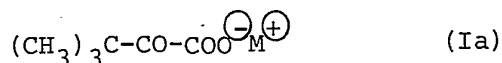
R og R' tilsammen betyder grupperne $-(\text{CH}_2)_m-$ (med $m = 4, 5$ eller 6) eller $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2$, eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel,

3) uden mellemisolering ved tilsætning af mindst 2,5 mol alkalimetallhydroxid pr. mol pinacolin (IV) og 2 til 10 timers opvarmning til 80-150°C, eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel, hydrolyserer de herved dannede tert.butyl-glyoxyl-thiamider med formlen



i hvilken

R og R' har den ovenfor angivne betydning,
til alkalimetalsalte af 3,3-dimethyl-2-oxo-smøresyre med formlen



i hvilken

M betyder et alkalimetal, især natrium eller kalium,

- 4) frigør 3,3-dimethyl-2-oxo-smørsyren (I) ud fra disse salte ved til-sætning af en mineralsyre, især saltsyre eller svovlsyre, og
- 5) - eventuelt efter frafiltrering af det ved syretilsætningen i ringe mængde udfældede svovl - på gængs måde omsætter den vandige opløs-ning af syren (I) med thiocarbohydrazid (II).

Det må betegnes som udpræget overraskende, at man ved reaktionsfølgen

- omsætning af pinacolin (IV) med et svovlchlorid med formlen (XII),
- omsætning af det (ikke-isolerede) reaktionsprodukt med den van-dige opløsning af en amin (XIII)

på teknisk enkel måde og i høje udbytter kan fremstille de ellers næppe tilgængelige tert.butyl-glyoxyl-thioamider (XIV), der derpå uden isolering kan overføres i det ønskede triazin-derivat (III).

På baggrund af teknikkens stade kunne man ikke forvente, at man ud fra den aliphatiske keton pinacolin med svovlchlorider med formlen (XII) får et reaktionsprodukt, der kan omsættes med en vandig amin under dannelse af tert.butyl-glyoxyl-thioamider med formel (XIV). Det har kun været kendt, at man kan omsætte aromati-ske methylketoner (X) specielt med disvovldichlorid (S_2Cl_2) og blot ved videreomsætning med dimethylformamid og fortyndet natrium-hydroxidopløsning overføre reaktionsprodukterne i aryl-glyoxyl-thiodimethylamider (XI), jvf. T. Matsuda og Y. Takada, Int. J. Sulfur Chem., A, bind 2 (1972)). Det af disse forfattere angivne formelskema samt strukturen af deres mellemprodukt lader ikke for-vente, at omsætningsproduktet af pinacolin og S_2Cl_2 kan omsættes med vandige aminopløsninger ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Derfor kunne det heller ikke forventes, at man endog med svovldi-chlorid (SCl_2) kan nå frem til de samme reaktionsprodukter - og tilmed herved tilvejebringe endnu bedre udbytter, sammenlignet med den kendte fremgangsmåde.

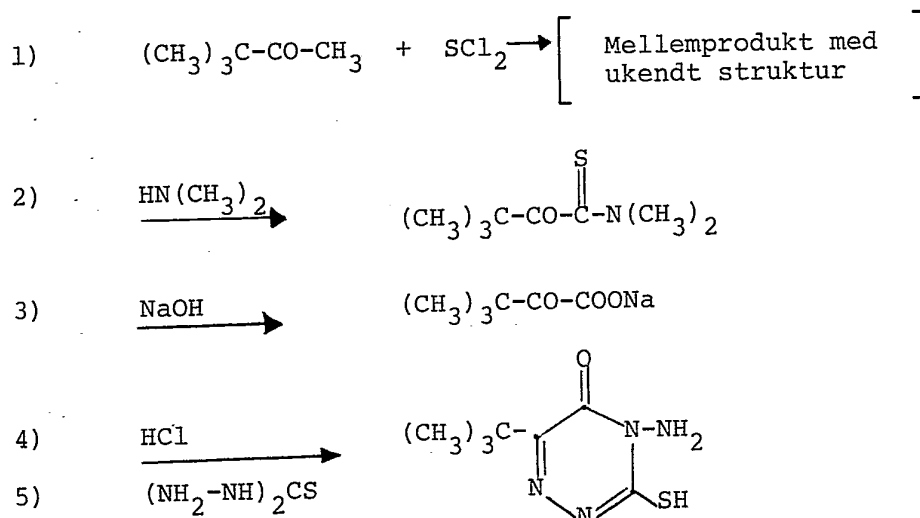
Fremgangsmåden ifølge opfindelsen udviser en række fordele. Man behøver ikke det kostbare kaliumpermanganat til oxidationstrinnet og undgår desuden dannelsen af uanvendeligt mangandioxid (brunsten), thi de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte svovlchlorider kan fremstilles let og billigt, og de herved fremkomne biprodukter, nemlig hydrogensulfid eller herudfra fremstillet natriumhydrogensulfid-opløsning og elementært svovl, kan finde nyttig anvendelse ved andre kemiske processer.

En yderligere fordel ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen består i den lette gennemførlighed af de enkelte reaktionstrin. Således er f.eks. kun trinnet med omsætning af reaktionsproduktet af pinacolin (IV) og svovlchlorider (XII) med den vandige opløsning af egnede aminer (XIII) eksoterm, dog er reaktionstemperaturen ikke kritisk, og den kan ligge ved 20-100°C. I modsætning hertil er der ved de hidtil kendte bedste fremgangsmåder tre stærkt eksoterme reaktionstrin (chlorering, hydrolyse og permanganat-oxidation), der betinger et højt forbrug af kølemiddel (energiforbrug), og som yderligere gør det vanskeligt at styre reaktionen, da der må opretholdes særdeles snævre temperaturgrænser.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen dannes tert.butyl-glyoxyl-thioamiderne med formel (XIV) direkte ved omsætning af reaktionsproduktet af pinacolin og svovlchlorider med vandige opløsninger af let tilgængelige aminer, og herved kan man undgå det kostbare og vanskeligt tilgængelige dimethylformamid.

En yderligere fordel ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen består i, at man kan genvinde aminerne (XIII) efter hydrolyse af tert.butyl-glyoxyl-thioamiderne med formel (XIV). De afdestillerer, når de er lavtkogende, og kan efter absorption i vand på ny anvendes til omsætningen ifølge opfindelsen. Herved spares udgangsforbindelser, og der fremkommer ingen yderligere uønskede affaldsstoffer, der kan belaste spildevandet.

Hvis man som udgangsforbindelser anvender pinacolin, svovldichlorid, dimethylamin, natriumhydroxidopløsning og thiocarbohydrazid, kan reaktionsforløbet gengives ved følgende formelskema:



De ifølge opfindelsen anvendte udgangsforbindelser er kendte. Som eksempler på aminer med formel (XIII) skal især følgende nævnes: ammoniak, methylamin, ethylamin, propylamin, isopropylamin, butylamin, pentylamin, hexylamin, octylamin, dimethylamin, diethylamin, dipropylamin, dibutylamin, dipentylamin, dihexylamin, dioctylamin, methylethylamin, methylbutylamin, methyloctylamin, cyclohexylamin, dicyclohexylamin, anilin, N-methylanilin, pyrrolidin, piperidin og morpholin.

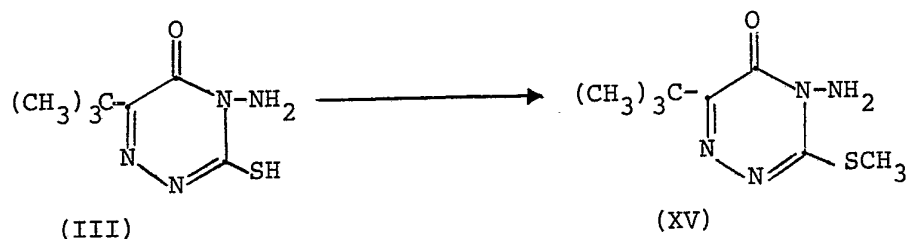
I det følgende angives yderligere enkeltheder vedrørende gennemføringen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen:

Det første reaktionstrin i fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan gennemføres i nærværelse af et overfor svovlchlorider indifferrent fortyndingsmiddel, men det kan også gennemføres uden anvendelse af et sådant. Man anvender fortrinsvis carbontetrachlorid, tetrachlorethylen eller overskydende pinacolin som fortyndingsmiddel, eller man arbejder uden noget opløsningsmiddel. Omsætningen gennemføres ved temperaturer mellem 0 og 80°C, fortrinsvis mellem 20 og 60°C. Den kan gennemføres ved normaltryk, men også ved let forhøjet eller reduceret tryk. Sædvanligvis arbejder man ved atmosfæretryk med ringe over- eller undertryk på maksimalt 50 mbar, fortrinsvis maksimalt 20 mbar. Ved gennemførelsen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvender man pr. 1 mol pinacolin 0,5-2,0 mol S₂Cl₂ eller 0,5-3,0 mol SCl₂, fortrinsvis 1,0-1,2 mol S₂Cl₂ eller 1,5-2,0 mol SCl₂. Ved en særlig udførelsesform kan dette første reaktionstrin også gennemføres kontinuerligt.

Det andet reaktionstrin ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan gennemføres i nærværelse af et overfor svovlchlorider indifferent fortyndingsmiddel, men også uden fortyndingsmiddel. Man anvender fortrinsvis carbontetrachlorid, tetrachlorethylen eller overskydende pinacolin som fortyndingsmiddel, eller man arbejder uden noget fortyndingsmiddel. De ifølge opfindelsen anvendelige aminer (XIII) anvendes i alle tilfælde som vandige opløsninger, idet koncentrationen kan ligge vilkårligt mellem 1 og 80 vægtprocent, fortrinsvis ved 20-60 vægtprocent. Omsætningen gennemføres ved temperaturer fra 0 til 120°C, fortrinsvis ved 20-80°C. Omsætningen kan gennemføres ved normaltryk, men også ved let forhøjet eller reduceret tryk. Man arbejder sædvanligvis ved atmosfæretryk med et ringe over- eller undertryk på maksimalt 50 mbar, fortrinsvis 20 mbar. Ved gennemføringen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvender man pr. 1 mol pinacolin, der er omsat med svovlchlorid med formlen (XII), 1-5 mol af en amin med formlen (XIII), fortrinsvis 1,5-3,0 mol og især 2,0-2,5 mol. Ved en særlig udførelsesform kan dette andet reaktionstrin også gennemføres kontinuerligt.

Det tredje reaktionstrin i fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan gennemføres i nærværelse af et overfor vandig base stabilt organisk fortyndingsmiddel eller uden et sådant, blot med vand. På tale som fortyndingsmiddel kommer fortrinsvis opløsningsmidler, der ikke er blandbare med vand, og som er stabile overfor baser. Hertil hører fortrinsvis carbonhydrider, såsom toluen, xylen, chlorbenzen, samt ketoner, f.eks. methyilisobutylketon, pinacolin og cyclohexanon. Man anvender fortrinsvis overskydende pinacolin som fortyndingsmiddel, eller man arbejder uden noget fortyndingsmiddel. De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendelige alkalimetahydroxider kan være natrium- eller kaliumhydroxid, fortrinsvis natriumhydroxid. Omsætningen gennemføres ved temperaturer fra 80 til 150°C, fortrinsvis ved 100-130°C, og især ved 110-120°C. Omsætningen kan gennemføres ved normaltryk og let reduceret tryk, men også ved forhøjet tryk. Man arbejder sædvanligvis ved atmosfæretryk eller et svagt undertryk på maksimalt 30 mbar eller ved et overtryk på maksimalt 10 bar. Ved gennemførelsen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvender man pr. 1 mol tert.butyl-glyoxyl-thioamid (XIV) 2-5 mol alkalimetahydroxid, fortrinsvis 3,0-4,0 mol. Ved en særlig udførelsesform kan man også gennemføre dette tredje reaktionstrin kontinuerligt.

Den ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillelige 6-tert.butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on (III) kan anvendes som mellemprodukt til syntese af herbicidt virksomme forbindelser. F.eks. kan man ved S-methylering med methyliodid eller methylbromid fremstille den herbicidt virksomme forbindelse 6-tert.butyl-3-methylthio-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on (XV), jvf. USA-patentskrift nr. 3.671.523:



4 vægtdele 3-mercapto-4-amino-6-tert.butyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on opløses i en blanding af 11 vægtdele 2 N natriumhydroxidopløsning og 4 vægtdele methanol, og ved 0°C tilsættes 3,2 vægtdele methyliodid. Derpå omrøres reaktionsblandingen i endnu 4 timer ved 20°C. Reaktionsproduktet udkrystalliserer, frasuges, tørres og omkrystalliseres af benzen. Man får 3,52 vægtdele 3-methylthio-4-amino-6-tert.butyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on (XV) med smeltepunkt 126-127°C. Udbytte: 82% af det teoretiske.

I det følgende illustreres opfindelsen nærmere ved en række eksempler.

Eksempel 1.

Man anbringer 100 g pinacolin (1 mol) i en kolbe med omrører og tildrypper ved 20-40°C under omrøring og svag afkøling i 2 timer 154,5 g (1,5 mol) svovldichlorid, idet HCl undviger via en køler. Efter efteromrøring i 1 time ved 40°C lader man ved 60-80°C under vandafkøling i ca. 30 minutter en opløsning af 90 g (2 mol) dimethylamin i vand (som ca. 40%'s opløsning) tilløbe, og man efterrører i 30 minutter ved samme temperatur. Derpå tilsættes en opløsning af 140 g (3,5 mol) NaOH i 300 ml vand, og der opvarmes til tilbagesvaling i 4-6 timer, hvorved dimethylaminen undviger på gasform via køleren, hvorefter den absorberes i vand. Efter afkøling til 60-70°C indstilles pH-værdien på 3,0 med saltsyre (hvorved hydrogensulfid undviger på gasform og absorberes i natriumhydroxidopløsning), hvorefter man frafiltrerer det samtidigt udfældede elementære svovl. Til det klare filtrat sættes 106 g (1,0

mol) thiocarbohydrazid, og ved en pH-værdi på 1 og 50-80°C omsættes til dannelse af 6-tert.butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on. Denne forbindelse er særdeles tungtopløselig i reaktionsblandingen og kan let isoleres ved frafiltrering. Udbytte: 150 g eller 75% af det teoretiske.

Eksempel 2.

Ifølge den i eksempel 1 angivne forskrift omsættes 100 g (1,0 mol) pinacolin med 206 g (2,0 mol) svovldichlorid, og reaktionsproduktet overføres som beskrevet i 6-tert.butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on. Udbytte: 149 g eller 74,5% af det teoretiske.

Eksempel 3.

Ved den i eksempel 1 givne forskrift omsættes 100 g (1,0 mol) pinacolin med 135 g (1,0 mol) disvovldichlorid, og reaktionsproduktet overføres som beskrevet i 6-tert.butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on. Udbytte: 145 g eller 72,5% af det teoretiske.

Eksempel 4.

Ved den i eksempel 1 givne forskrift omsættes 100 g (1,0 mol) pinacolin med 175,5 g (1,3 mol) disvovldichlorid, og reaktionsproduktet overføres som beskrevet i 6-tert.butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on. Udbytte: 140 g eller 70% af det teoretiske.

Eksempel 5.

Man anbringer 154,5 g (1,5 mol) svovldichlorid i en kolbe med omrører og idrypper ved 20-40°C under omrøring og svag afkøling i løbet af 2 timer 100 g (1,0 mol) pinacolin, hvorved HCl undviger via en tilbagesvalingskøler. Efter at man har eftererrørt i 1 time ved 40°C, lader man i løbet af 30-60 minutter under afkøling ved 60-80°C reaktionsblandingen dryppe ned i 220 ml af en 40,5% opløsning af 2 mol dimethylamin i vand. Derpå tilsættes en opløsning af 140 g (3,5 mol) NaOH i 300 ml vand, og der opvarmes i 4-6 timer ved tilbagesvaling, hvorved dimethylaminen undviger gasformigt via tilbagesvalingskøleren og absorberes i vand.

Efter afkøling til 60-70°C indstiller man pH-værdien på 3,0 med saltsyre under yderligere afkøling, hvorved hydrogensulfid undviger på gasform og absorberes i natriumhydroxidopløsning, hvorefter man frafiltrerer det samtidigt udfældede elementære svovl. Til det klare filtrat sættes 106 g (1,0 mol) thiocarbohydrazid, og der omsættes til dannelse af 6-tert.butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on ved en pH-værdi på 1 og 50-80°C. Dette produkt er særdeles tungtopløseligt i reaktionsblandingen, og det kan let isoleres ved frafiltrering.

Udbytte: 150 g eller 75% af det teoretiske.

Eksempel 6.

På samme måde som beskrevet i eksempel 1 omsættes 100 g (1,0 mol) pinacolin med 154,5 g (1,5 mol) svovldichlorid. Til reaktionsblandingen dryppes ved maksimalt 60°C under svag afkøling 370 ml af en 25%'s vandig ammoniakopløsning, og der efteromrøres i 30 minutter. Efter yderligere omsætning analogt med eksempel 1 fås 66 g 6-tert.butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5-(4H)-on (33% af det teoretiske).

Eksempel 7.

I 100 g (1,0 mol) pinacolin inddryppes 154,5 g (1,5 mol) svovldichlorid ved 40-45°C i løbet af 2 timer, hvorved hydrogenchlorid undviger på gasform. Efter 1 times eftererrøring ved 40°C tildryppes opløsningen 146 g (2 mol) diethylamin i 200 ml vand ved 60-80°C. Der tilsættes 220 ml 50%'s natriumhydroxidopløsning, opvarmes til tilbagesvaling i 4 timer, hvorefter pH-værdien indstilles på 3 med saltsyre. Herved udskilles 10,9 g fast materiale (hovedsagelig svovl) og 78 g af en olie. Ved omsætning med thiocarbohydrazid under de gængse betingelser giver den vandige fase 52 g 6-tert.butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on (26% af det teoretiske). Ud fra de 78 g olie kan man ved fornyet hydrolyse ikke tilvejebringe yderligere andele af det ønskede produkt.

Eksempel 8.

Til en reaktionsblanding af 100 g (1,0 mol) pinacolin og 154,5 g (1,5 mol) svovldichlorid dryppes 174 g (2,0 mol) morpholin og 200 ml vand ved 60-80°C. Efter 4 timers hydrolyse med natriumhydroxidopløsning, syretilsætning, filtrering og omsætning med overskydende thiocarbohydrazid fås 100 g (50% af det teoretiske) 6-tert.butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af 6-tert.butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on med formlen



via 3,3-dimethyl-2-oxo-smørsyre (I) og thiocarbohydrazid (II),
k e n d e t e g n e t ved, at man

1) omsætter pinacolin med formlen



med et svovlchlorid med formlen



hvor

n betyder 1 eller 2,

ved temperaturer mellem 0 og 80°C, eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel,

2) derpå uden yderligere rensning omsætter reaktionsblandingen direkte med en vandig opløsning af 1-5 mol af en amin med formlen



beregnet per 1 mol omsat pinacolin (IV),

i hvilken formel

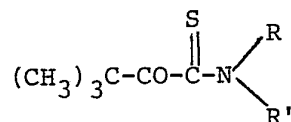
R og R' hver for sig betyder hydrogen, alkyl med 1-8 carbonatomer, cycloalkyl med 5-6 carbonatomer eller eventuelt med methyl eller chlor substitueret aryl med 6-10 carbonatomer, eller hvor

R og R' tilsammen betyder grupperne $-(\text{CH}_2)_m-$ (med m = 4, 5 eller 6) eller $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2$,

eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel,

3) uden mellemsolering ved tilsætning af mindst 2,5 mol alkali-metalhydroxid pr. mol pinacolin (IV) og 2 til 10 timers op-

varmning til 80-150°C, eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel, hydrolyserer de herved dannede tert.butyl-glyoxyl-thioamider med formlen



i hvilken

R og R' har den ovenfor angivne betydning,
til alkalimetalsalte af 3,3-dimethyl-2-oxo-smørsyre med formlen



i hvilken

M betyder et alkalimetal, især natrium eller kalium,

4) frigør 3,3-dimethyl-2-oxo-smørsyren (I) ud fra disse salte ved tilsætning af en mineralsyre, især saltsyre eller svovlsyre, og

5) - eventuelt efter frafiltrering af det ved syretilsætningen i ringe mængde udfældede svovl - på gængs måde omsætter den vandige opløsning af syren (I) med thiocarbohydrazid (II).

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man som fortyndingsmiddel ved første og andet trin anvender overskydende pinacolin og som fortyndingsmiddel ved tredje trin anvender vand.

Fremdragne publikationer:

Dansk patentansøgning nr. 199/71 (patent nr. 130295).