



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(21) Patentansøgning nr.: 4034/85

(51) Int.Cl.⁴

C 07 D 253/06

(22) Indleveringsdag: 04 sep 1985

C 07 D 253/075

(41) Alm. tilgængelig: 05 mar 1987

(44) Fremlagt: 27 dec 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

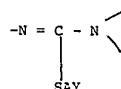
(71) Ansøger: *Mobay Corporation; Penn Lincoln; Parkway West; Pittsburgh; PA 15205, US

(72) Opfinder: Dennis E. *Jackman; US, Dietmar B. *Westphal; US

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

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

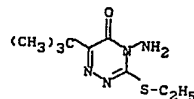
eller CH₂, og Y er en elektroudtrækkende gruppe, til en thioether

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

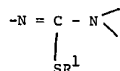
og omsætning af ethren i et andet trin med en forbindelse med formel R¹SH.

Fremgangsmåden er især vel anvendelig til fremstilling af det kendte herbicid

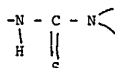


4034-85

Fremgangsmåde til fremstilling af et S-substitueret isothiourinstof med den funktionelle gruppe



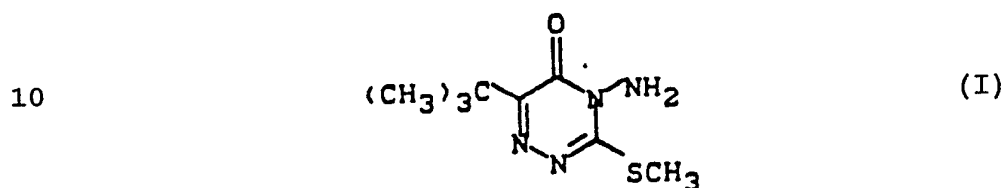
hvor R¹ står for en eventuelt substitueret alkyl-, alkenyl-, aryl- eller aralkylgruppe, ved omsætning af et thiourinstof indeholdende den funktionelle gruppe



med et α-aktiveret forethringsmiddel med formel X - A - Y, hvor X står for et halogenatom, A er en direkte binding

Den foreliggende opfindelse angår en kemisk egenartet fremgangsmåde til fremstilling af 4-amino-6-t.butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5-on med nedenstående formel (II) ud fra 4-amino-6-t.butyl-3-mercapto-1,2,4-triazin-5-on.

5 US-patentskrift nr. 3.671.523 beskriver det overordentligt virksomme, selektive herbicid med formel (I)



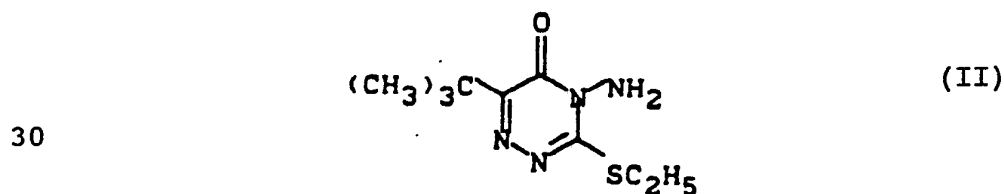
15

Forbindelsen fremstilles ved methylering af den tilsvarende forbindelse med en -SH-gruppe i 3-stilling ved hjælp af et methyleringsmiddel, såsom methylbromid eller methyljodid, idet methylchlorid giver meget lavere udbytte.

20 Selv om fremgangsmåden fungerer godt (idet der sker en delvis methylering af nitrogenatomet i 2-stilling), er methylbromid og -iodid imidlertid relativt kostbare reagenser.

US-patentskrift nr. 4.457.774 beskriver en lignende fremgangsmåde til fremstilling af forbindelsen med formel

25 (II)



35

der ligeledes virker selektivt herbicidt, idet der anvendes ethylbromid eller -iodid, der er endnu mere kostbare end methylbromid og -iodid, og som også giver endnu lavere produktudbytte.

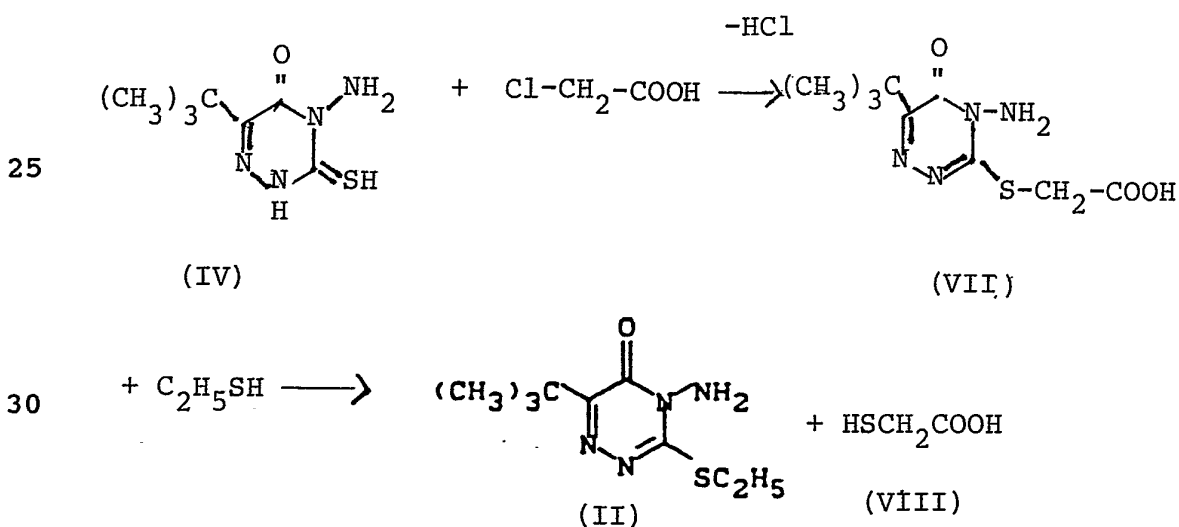
5 Teknikkens stade omfatter offentliggørelsen af flere andre triazinoner, der har en S-alkylsubstituent i 3-stilling og andre substituenten i 4-stilling og 6-stilling. Hvis man imidlertid anstiller praktiske økonomiske betragtninger, fremstilles disse forbindelser under anvendelse af kostbare
10 alkyleringsmidler, der bringes til reaktion med de tilsvarende 3-thioler.

Følgeligt er formålet med den foreliggende opfindelse at fremstille 4-amino-6-t.butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5-on med formel (II) på en simpel, økonomisk gunstig måde
15 ud fra den tilsvarende 3-mercaptan.

Dette formål med den foreliggende opfindelse opnås ved den her omhandlede fremgangsmåde, der er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

Reaktionsforløbet kan anskueliggøres på følgende måde:

20



35

Fortrinsvis gennemføres begge trin i reaktionen i et opløsningsmiddel og i nærværelse af en katalysator samt under fjernelse af biproduktet mercaptoeddikesyre ved ekstraktion.

- 5 Reaktionstemperaturen kan ligge i området fra stuetemperatur eller endnu lavere temperatur til kogepunktet alt efter det anvendte opløsningsmiddel, men den andrager fortrinsvis 30-100°C.

10 Til egnede opløsningsmidler hører indifferente organiske opløsningsmidler, såsom toluen, halogenerede carbonhydrider og lignende, imidlertid foretrækkes anvendelsen af vand, hvis reagenset eller slutproduktet er vandopløseligt, f.eks. chloreddikesyre i nærværelse af alkali.

15 Selv om reaktionspartnerne kan anvendes i støkiometriske mængder, kan også anvendes store overskydende mængder af én af de to reaktionspartnere for at drive reaktionen til fuldstændighed.

20 Fremgangsmådens første trin gennemføres fortrinsvis i vand under alkaliske betingelser, især med natriumbromid til stede som katalysator.

25 Herved overføres chloreddikesyren i Na-saltet og udgangsmercaptanen med formlen (IV) først i Na-saltet og derefter i thioleddikesyrederivatet med formel (VII) i form af Na-saltet. I trin 2 reagerer (VII) (vandopløseligt) med ethylmercaptan (vanduopløseligt) til (II) (vanduopløseligt, opløseligt i overskydende ethylmercaptan og (VIII) (som Na-saltet) (vandopløseligt). Reaktionen er reversibel, skrider imidlertid frem i den angivne retning, idet (II) og (VIII) har forskellig opløselighed. (VIII) fjernes ved ekstraktion ind i vandet.

35 Reaktionen anvender 2 ækvivalenter NaOH og fortrinsvis mere (ca. 0,3 mol) for at opretholde en pH-værdi på 9 i trin 2. Dette er ganske vist ikke nødvendigt for at lade reaktionen forløbe, men det er af fordel for udbyttet og renheden. I dette tilfælde er biproduktet (VIII) faktisk en blanding af $\text{HSCH}_2\text{COONa}$ og $\text{NaSCH}_2\text{COONa}$. Denne højere pH-værdi

hjælper også reaktionen, da en del af C_2H_5SH overføres i C_2H_5SNa , hvilket sandsynligvis er den forbindelse, der angriber (VII) og fører til dannelse af produkterne.

Grunden til, at chloreddikesyre anvendes på første trin, er den, at den ved forethringen har vist sig som særligt selektiv, idet den ikke på uønsket måde alkylerer 2-nitrogenatomet. I forethringens første trin kan procentmængderne af den uønskede N-alkylering (resten indtil 100% udgør den ønskede S-alkylering) med forskellige alkyleringsmidler f.eks. ses af følgende tabel:

<u>Alkyleringsmiddel</u>	<u>%-N-alkylering</u>
Br-CH ₂ -CH ₃	16
Br-CH ₂ -H	6
15 Br-CH ₂ -CO ₂ H	0
Cl-CH ₂ -CH ₃	80-90
Cl-CH ₂ -H	30-40
Cl-CH ₂ -CO ₂ H	0

20 En overskydende mængde natriumbromid, der virker katalytisk, kan vindes tilbage på et hvert passende stadium, f.eks. efter forethringen eller efter omforethringen.

Det følgende eksempel tjener til yderligere belysning af den foreliggende opfindelse.

25

Eksempel

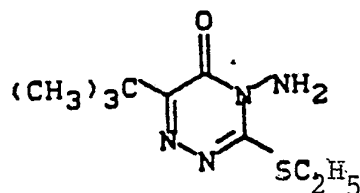
En blanding af 200 g (1 mol) 4-amino-6-t.-butyl-3-mercapto-1,2,4-triazin-5-on, 200 ml vand, 20,6 g (0,2 mol) natriumbromid og 108 g (1,14 mol) chloreddikesyre behandles under omrøring med 25%'s NaOH, indtil pH-værdien andrager 9,5. Derefter opvarmes opløsningen til 50°C under omrøring, idet pH-værdien holdes på 9,5, indtil reaktionen er fuldstændig (sædvanligvis 3-5 timer). Efter afkøling til en temperatur under 30°C tilsættes 372 g (6 mol) ethylmercaptan, blandingen opvarmes under omrøring ved en pH-værdi på 9-9,5

til tilbagesvaling, indtil mellemproduktet, 4-amino-6-t.butyl-3-carboxymethylthio-1,2,4-triazin-5-on, er fuldstændigt omsat (tyndtlagschromatografi), idet tidsrummet hertil sædvanligvis andrager 3-5 timer. Det øvre organiske lag fjernes
5 dernæst, blandes med 200-300 ml vand, og det overskydende ethylmercaptan tilbagevindes ved destillatlion. Den vandige suspension af 4-amino-6-t.-butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5-on filtreres, hvorefter produktet opnås i et udbytte på ca. 95% med en renhed på 98%.

P a t e n t k r a v.

1. Fremgangsmåde til fremstilling af 4-amino-6-t.butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5-on med formlen

5

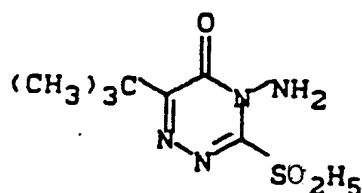


(II)

10

k e n d e t e g n e t ved, at reaktionen gennemføres i to
15 trin, idet i det første trin 4-amino-6-t.butyl-3-mercapto-
-1,2,4-triazin-5-on med formlen

20



25

omsættes med chloreddikesyre, og reaktionsproduktet i andet
trin videreomsættes med ethylmercaptan.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g-
30 n e t ved, at det første trin gennemføres i vand under
alkaliske betingelser.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g-
n e t ved, at natriumbromid er til stede som katalysator.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g-
35 n e t ved, at biproduktet mercaptoeddikesyre fjernes fra

hovedproduktet ved ekstraktion over i vand under eller efter reaktionens andet trin.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g-
n e t ved, at det andet trin gennemføres i nærværelse af
5 en katalysator, der omfatter et alkalimetalhydroxid eller
ammoniumhydroxid, en amin, et alkalisk imid, et alkalisk
alkalimetalsalt eller et kvaternært ammoniumhydroxid.

10

15