



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäÙ § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1568 09

Int.Cl.³

3(51) C 07 D251/52

MIT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

1) WP C 07 D/ 2282 56 5 (22) 13.03.81 (44) 22.09.82

- 1) WILHELM-PIECK-UNIVERSITAET ROSTOCK;DD;
2) EVERS, RAINER,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;FISCHER, EBERHARDT,PROF. DR. DIPL.-CHEM.;
KROG, REGINA,DIPL.-CHEM.;DD;
3) siehe (72)
4) W.-PIECK-UNI ROSTOCK, DIR. F. FORSCHG/BFSR, 2500 ROSTOCK, SCHWAANSCH STR. 2
-

- 4) VERFAHREN ZUR SYNTHESE VON IN DER 6-POSITION FUNKTIONALISIERTEN
2-ALKYLTHIO-4-AMINO-1,3,5-TRIAZINEN
-

7)Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von in der 6-Position funktionalisierten Alkylthio-4-amino-1,3,5-triazinen. Bei den Vertretern dieser Substanzklasse handelt es sich um potentielle Herbizide, die durch die Verknuepfung des Triazingeruestes mit der Nitramino- bzw. Cyanaminogruppierung besondere Beachtung verdienen. Die Erfindung umgeht die bereits bekannten, jedoch aufwendigen Verfahren zur Synthese analog aufgebauter Triazinderivate und fuehrt durch die Nutzung billiger Ausgangsprodukte in ein oekonomisch ueberlegenes Verfahren. Ziel der Erfindung ist es, die bisher nicht bekannten in der 6-Position funktionalisierten Alkylthio-4-amino-1,3,5-triazine durch ein neues, einfach realisierbares Verfahren zugaenglich zu machen. Die Aufgabe wird dadurch geloest, daß substituierte Guanyl-imido-dithiokohlensaurediester mit Salzen des Cyanamids und nachfolgend mit Halogeniden in Alkohol bzw. DMF oder DMF/Wasser drucklos bei 20 °C bis 120 °C in Reaktion gebracht werden. Die Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt durch Eingießen der Reaktionsloesung in Wasser.

Verfahren zur Synthese von in der 6-Position funktionalisierten 2-Alkylthio-4-amino-1,3,5-triazinen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von in der 6-Position funktionalisierten 2-Alkylthio-4-amino-1,3,5-triazinen.

Die herbizide Wirksamkeit verschiedenster Derivate des 1,3,5-Triazins ist bereits seit längerer Zeit hinreichend bekannt. Das vorliegende Verfahren beschreibt den Zugang zu einer neuen, interessanten Stoffklasse, die sich durch die Kombination des 1,3,5-Triazingerüsts mit der Nitramino- oder Cyanaminogruppe auszeichnet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind bereits zahlreiche Patente bekannt geworden (SU-Pat. 604 490, 569 285; DE-OS 1 670 289, 1 937 725, 2 141 633; DD-WP 124 383, 133 947; US-Pat. 3 972 881, 4 021 424, 4 024 141; GB-Pat. 1.463 028, 2.032 426), die den Ersatz der Chloratome im Cyanurchlorid durch unterschiedliche Nukleophile beschreiben. Besondere Betonung verdienen die Verfahren von M. Kühne und C. Vogel (DE-OS 1 914 013 und 1 914 014 vom 19.03.1969) zur Darstellung von 6-Alkylthio-2,4-diamino-1,3,5-triazinen durch stufenweisen Austausch der Chloratome im Cyanurchlorid durch Amine und Mercaptane.

Keines dieser zahlreichen, sich geringfügig unterscheidenden Verfahren wurde jedoch bisher zur Darstellung der nicht bekannten in 6-Position funktionalisierten 2-Alkylthio-4-amino-1,3,5-triazine genutzt.

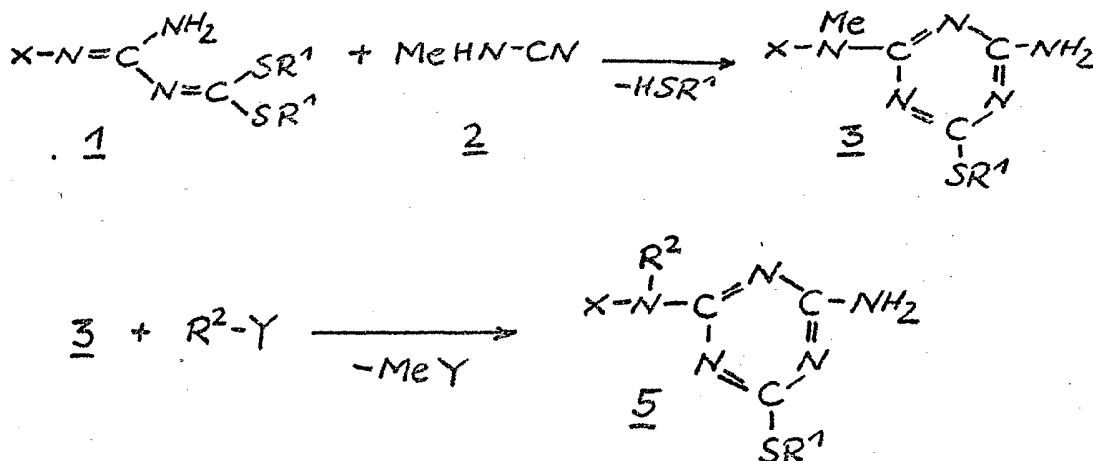
Das erfindungsgemäße Verfahren eröffnet einen völlig neuen Zugang zu der interessanten Stoffklasse der in 6-Position funktionalisierten 2-Alkylthio-4-amino-1,3,5-triazine.

Ziel der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch ein geeignetes Verfahren die interessante Substanzklasse der in 6-Position funktionalisierten 2-Alkylthio-4-amino-1,3,5-triazine zugänglich zu machen. Unter Umgehung der bekannten Verfahren sollen mit Hilfe einer ökonomisch sehr günstigen Synthesever variante eine Vielzahl von Vertretern dieser Substanzklasse mit beliebigem Substituentenmuster dargestellt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß substituierte Guan-yl-imido-dithiokohlensäure-diester der Formel 1, in der X für eine Nitro- oder Cyanogruppe und R^1 für eine verzweigte oder unverzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen stehen, mit einem Alkalisalz des Cyanamids der Formel 2, in der Me für ein beliebiges Alkalimetall steht, zu einem Triazinderivat der Formel 3, in der Me, X und R^1 obige Bedeutung haben, umgesetzt werden und das Alkalisalz des 1,3,5-Triazinderivates 3 direkt in einer Eintpfreaktion oder auch nach der Isolierung mit einem Halogenid der Formel 4, in der R^2 für Wasserstoff oder einem substituierten oder unsubstituierten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Benzylrest und Y für ein beliebiges Halogen stehen, zum Finalprodukt mit der Formel 5, in der X, R^1 und R^2 obige Bedeutung haben, umgesetzt werden.



Es wird unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 20°C und 120°C in Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen oder anderen polaren Lösungsmitteln mit entsprechendem Siedebereich gearbeitet.

Die Reaktionsprodukte fallen direkt bereits nach wenigen Minuten als kristalline Produkte an, bzw. werden durch Eingießen der Reaktionslösungen in Wasser erhalten. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus DMF/Ethanol.

Der Vorteil der Erfindung ist die direkte, drucklose Synthese bei Temperaturen von 20°C bis 120°C einer großen Zahl interessanter Triazinderivate in hoher Ausbeute und Reinheit für unterschiedlichste Verwendungszwecke aus einfachen, technisch leicht zugänglichen Ausgangsprodukten und unter Umgehung von Cyanurchlorid.

Die Erfindung wird durch Ausführungsbeispiele erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

Ausführungsbeispiel

1. Natriumsalz des 2-Amino-4-cyanamino-6-methylthio-1,3,5-triazins

Zu einer Lösung von 0,02 Mol Natriumethylat in 50 ml Ethanol fügt man unter Rühren nacheinander 0,02 Mol Cyanamid und 0,02 Mol N-Cyanoguanyl-imido-dithiokohlensäuredimethylester. Die Lösung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach auf die Hälfte des Volumens im Vakuum eingeeengt. Man saugt das ausgefallene Produkt ab und trocknet es über Kalziumchlorid. Die Reinheit ist für die weitere

Umsetzung ausreichend.

Fp.: 300°C (Z.)

Ausbeute: 62 % d.Th.

2. Natriumsalz des 2-Amino-6-methylthio-4-nitramino-1,3,5-triazins

Bei Raumtemperatur gibt man unter Rühren zu einer Lösung von 0,02 Mol Natriumethylat in 50 ml Ethanol 0,02 Mol Cyanamid und anschließend 0,02 Mol N-Nitroguanyl-imido-dithiokohlensäuredimethylester. Die Lösung wird 4 Stunden bei 50°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird von ausgefallenem Produkt abgesaugt. Einengen der Mutterlauge liefert weiteres Produkt. Es wird über Kalziumchlorid getrocknet. Die Reinheit reicht für weitere Umsetzungen aus.

Fp.: 156-60°C (Z.)

Ausbeute: 52 % d. Th.

3. 2-Amino-4-cyanamino-6-methylthio-1,3,5-triazin

Das im Beispiel 1 dargestellte Natriumsalz wird in der gerade ausreichenden Menge Wasser gelöst und die Lösung tropfenweise mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das auskristallisierte Produkt wird zur Reinigung aus Wasser umkristallisiert.

Fp.: 299-301°C

Ausbeute: 86,5 % d. Th.

4. 2-Amino-6-methylthio-4-nitramino-1,3,5-triazin

Analog Beispiel 3 wird das im Beispiel 2 synthetisierte Salz umgesetzt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus DMF/Ethanol.

Fp.: 200°C (Z.)

Ausbeute: 75 % d.Th.

5. 2-Amino-4-(N-methyl-cyanamino)-6-methylthio-1,3,5-triazin

0,02 Mol des unter Beispiel 1 hergestellten Natriumsalzes werden in 80 ml DMF gelöst und 0,02 Mol Methyljodid unter kräftigem Rühren tropfenweise zugefügt. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion rührt man zur Vervollständigung der Umsetzung noch eine Stunde bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wird in Wasser gegossen und das auskristallisierte Produkt aus DMF/Ethanol umkristallisiert.

Fp.: 300-05°C

Ausbeute: 78 % d. Th.

6. 2-Amino-4-(N-benzyl-cyanamino)-6-methylthio-1,3,5-triazin

0,02 Mol des unter Beispiel 1 hergestellten Natriumsalzes werden analog Beispiel 5 mit 0,02 Mol Benzylchlorid 3 Stunden bei 40°C gerührt. Aufarbeitung und Reinigung erfolgt analog Beispiel 5.

Fp.: 165-67°C

Ausbeute: 46 % d. Th.

7. 2-Amino-4-(N-methyl-nitramino)-6-methylthio-1,3,5-triazin

0,02 Mol des unter Beispiel 2 hergestellten Natriumsalzes werden in 80 ml DMF gelöst und 0,02 Mol Methyljodid werden unter Rühren tropfenweise zugefügt. Nach Abklingen der ersten Reaktion rührt man weitere 2 Stunden bei 30°C und gießt danach die Reaktionslösung in Wasser. Es wird abgesaugt und aus DMF/Ethanol umkristallisiert.

Fp.: 123-24°C

Ausbeute: 46 % d. Th.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Synthese von in der 6-Position funktionalisierten 2-Alkylthio-4-amino-1,3,5-triazinen der Formel 5, in der X für eine Nitro- oder Cyanogruppe steht, R^1 einem verzweigten oder unverzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bzw. einem substituierten oder unsubstituierten Benzylrest entspricht und R^2 Wasserstoff oder ein substituiertes oder unsubstituiertes, verzweigtes oder unverzweigtes Alkylrest, vorzugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen, bzw. ein substituiertes oder unsubstituiertes Benzylrest sein kann, dadurch gekennzeichnet, daß Guanyl-imido-dithiokohlensäurediester der Formel 1, in der R^1 und X obige Bedeutung haben, mit Salzen des Cyanamids der Formel 2, in der Me einem Alkalimetall entspricht, zu den Salzen der Triazine der Formel 3, in der R^1 , X und Me obige Bedeutung haben, umgesetzt werden und diese mit Halogeniden der Formel 4, in der Y für ein beliebiges Halogen steht und R^2 obige Bedeutung hat, umgesetzt werden.
2. 1.1. Verfahren nach Punkt 1., dadurch gekennzeichnet, daß die Triazine der Formel 3, in der R^1 , X und Me obige Bedeutung haben, nach Abtrennung oder direkt ohne Isolierung mit Halogeniden der Formel 4, in der Y für ein beliebiges Halogen steht und R^2 obige Bedeutung hat, zu den erfindungsgemäßen Verbindungen umgesetzt werden.
2. 1.2. Verfahren nach Punkt 1., dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungen drucklos bei Temperaturen von 20 °C bis 120 °C, vorzugsweise bei 20 °C bis 50 °C, in Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen bzw. in DMF bzw. in DMF/Wasser durchgeführt werden.