



(12) PATENTSCHRIFT A5

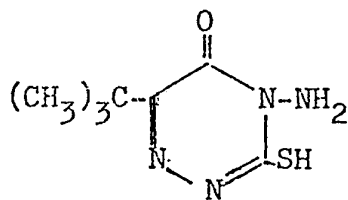
(11)

615 168

(21) Gesuchsnummer:	16358/75	(73) Inhaber:	Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)
(22) Anmeldungsdatum:	17.12.1975		
(30) Priorität(en):	21.12.1974 DE 2460889	(72) Erfinder:	Dr. Walter Merz, Leverkusen (DE)
(24) Patent erteilt:	15.01.1980		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	15.01.1980	(74) Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

(54) Verfahren zur Herstellung von 6-tert.-Butyl-3-mercapto-4-amino-1.2.4-triazin-5(4H)-on.

(57) Man stellt 6-tert.-Butyl-3-mercapto-4-amino-1.2.4-triazin-5(4H)-on der Formel



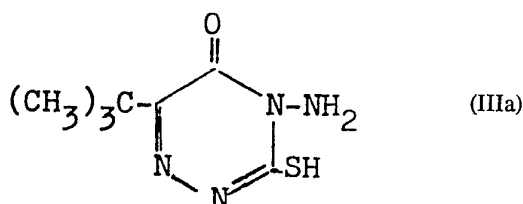
dann in wässriger Lösung mit Thiocarbohydrazid zu der gewünschten Verbindung um.

Die erhaltene Verbindung kann als Zwischenprodukt zur Synthese von Herbiziden verwendet werden.

nach einem neuen Eintopfverfahren her. Dabei setzt man zuerst Pinakolin mit Mono- oder Dischwefeldichlorid bei 0-80°C um. Dann gibt man zu der Reaktionsmischung ohne weitere Reinigung eine wässrige Lösung einer Verbindung der Formel HN RR', worin R und R' die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben. Es entsteht ein entsprechendes tert.-Butylglyoxyl-thioamid, das man ohne Zwischenisolierung mit mindestens 2,5 Mol Alkalihydroxid pro Mol Pinakolin und 2- bis 10-stündigem Erhitzen auf 80-150°C in ein Salz der 3.3-Dimethyl-2-oxo-buttersäure überführt. Das Salz wird durch Ansäuern mit einer Mineralsäure in die freie Säure überführt und diese setzt man

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 6-tert.-Butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on der Formel



in einer Eintopfreaktion, dadurch gekennzeichnet, dass man
(1) Pinakolin der Formel



mit einem Schwefelchlorid der Formel

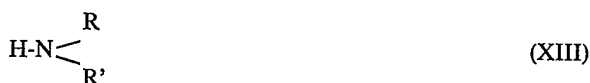


worin

n für 1 oder 2 steht,

bei Temperaturen zwischen 0 und 80°C umgesetzt,

(2) das Reaktionsgemisch anschliessend ohne weitere Reinigung direkt mit der wässrigen Lösung einer Verbindung der Formel



in welcher

R und R' einzeln für Wasserstoff, Alkyl mit 1-8 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5-6 C-Atomen oder gegebenenfalls durch Methyl oder Chlor substituiertes Aryl mit 6-10 C-Atomen steht oder

R und R' gemeinsam für die Reste $-(\text{CH}_2)_m-$ (mit m = 4,5 oder 6) oder $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2$ stehen, umgesetzt,

(3) die hierbei gebildeten tert.-Butyl-glyoxythioamide der Formel



worin

R und R' die oben angegebene Bedeutung haben, ohne Zwischenisolierung durch Zugabe von mindestens 2,5 Mol Alkalihydroxid pro Mol Pinakolin (IV) und 2- bis 10-stündiges Erhitzen auf 80-150°C, zu den Alkalisalzen der 3,3-Dimethyl-2-oxo-buttersäure der Formel



worin

M für ein Alkalimetall steht, hydrolysiert,

(4) aus diesen Salzen durch Ansäuern mit einer Mineralsäure die 3,3-Dimethyl-2-oxo-buttersäure (I) in Freiheit setzt und

(5) die wässrige Lösung der Säure (I) mit Thiocarbohydrazid der Formel



umsetzt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Stufe bei Temperaturen zwischen 20 und

60°C und die dritte Stufe bei Temperaturen zwischen 100 und 130°C durchgeführt wird.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Stufen (1) bis (3) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels vornimmt, das in der ersten und zweiten Stufe vorzugsweise überschüssiges Pinakolin und bei der dritten Stufe vorzugsweise Wasser ist.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall in Verbindungen der Formel Ia Natrium oder Kalium ist.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in der vierten Stufe als Mineralsäure Salzsäure oder Schwefelsäure einsetzt.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der vierten Stufe ausgefallenen Schwefel durch Abfiltrieren entfernt.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Schwefelchlorid der Formel (XII) Schwefeldichlorid eingesetzt wird.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Schwefelchlorid der Formel (XII) Dischwefeldichlorid eingesetzt wird.

9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindung der Formel (XIII) Dimethylamin, Diäthylamin, Morpholin oder N-Äthylanilin eingesetzt wird.

10. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste, zweite und dritte Stufe jeweils kontinuierlich durchgeführt werden.

30

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues, chemisch eigenartiges Verfahren zur Herstellung des bereits bekannten 6-tert.-Butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-ons (IIIa), das als Zwischenprodukt für die Synthese von herbiziden Wirkstoffen verwendet werden kann.

Es ist bereits bekannt geworden, dass man 6-Alkyl- oder 6-Aryl-substituierte 3-Mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-one, beispielsweise 6-Methyl- oder 6-Phenyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on, herstellen kann, indem man aliphatische oder aromatische α -Ketosäuren mit Thiocarbohydrazid umsetzt [vgl. Chem. Berichte 97, 2173 - 2178 (1964)].

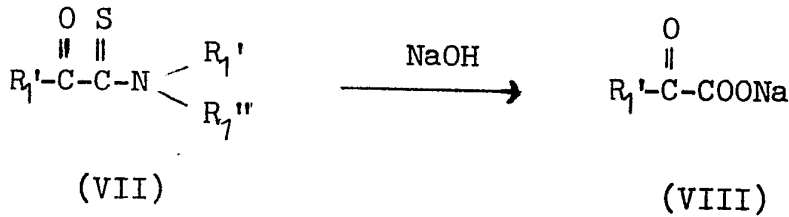
So erhält man das 6-tert.-Butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on (III) durch Umsetzung von 3,3-Dimethyl-2-oxo-buttersäure («Trimethylbrenztraubensäure») (I) mit Thiocarbohydrazid (II):

50

55

60

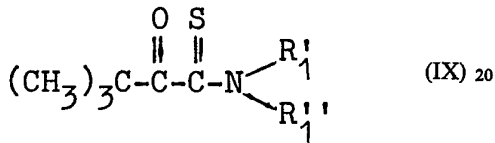
65



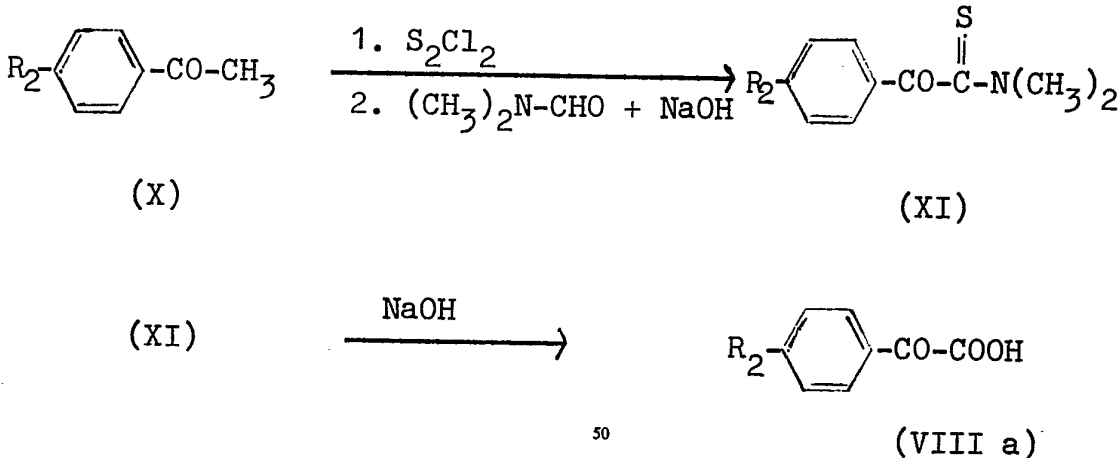
wobei

$\text{R}_1, \text{R}_1', \text{R}_2''$ für aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste stehen.

Diese Methode ist jedoch zur Synthese von «Trimethylbrenztraubensäure» (I) ungeeignet, da bisher kein brauchbares Verfahren zur Darstellung der als Ausgangsprodukte benötigten tert.-Butyl-glyoxyl-thioamide (IX) bekannt war.



Nach einem neueren Verfahren ist es möglich, Aryl-glyoxyl-thio-dimethylamide (XI) herzustellen, indem man aromatische Methylketone (X) mit Dischwefeldichlorid (S_2Cl_2) umsetzt und das Reaktionsprodukt (ein Harz unbekannter Struktur), gelöst in Dimethylformamid, mit verdünnter wässriger Natronlauge behandelt [vgl. Int. J. Sulfur Chem., A, Vol. 2, Nr. 2, S. 89 - 92 (1972)]. Die weitere Hydrolyse der α -Kethioamide (XI) durch Erhitzen mit wässriger Natronlauge liefert die Natriumsalze der entsprechenden α -Keto-carbonsäuren (VIII a):

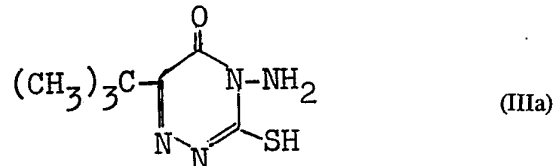


wobei

R_2 für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Methoxy steht.

Abgesehen davon, dass dieses Verfahren auf Arylalkylketone vom Typ der Verbindungen (X) beschränkt ist, hat das Verfahren verschiedene Nachteile: Die Verwendung des teuren Dimethylformamids, das als Reaktionspartner und zugleich als Lösungsmittel im Überschuss eingesetzt werden muss und das auf einfache Weise nicht wiedergewonnen werden kann, sondern ins Abwasser gelangen würde; der Umstand, dass die gebildeten Aryl-glyoxylthiodimethylamide (XI) im Reaktionsgemisch teilweise löslich sind und dadurch teilweise Ausbeuteverluste auftreten; ferner, dass die Aryl-glyoxyl-thiodimethylamide (XI) isoliert werden müssen, bevor sie zu den entsprechenden α -Ketosäuren hydrolysiert werden können.

Es wurde nun gefunden, dass man das bekannte 6-tert.-Butyl-3-mercaptop-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on der Formel



in einer Eintopfreaktion erfindungsgemäss erhält, wenn man

1) Pinakolin der Formel



mit einem Schwefelchlorid der Formel

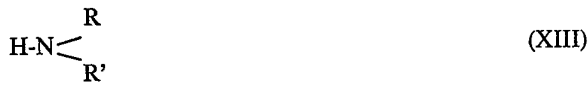


worin

n für 1 oder 2 steht,

bei Temperaturen zwischen 0 und 80°C, vorzugsweise zwischen 20 und 60°C, umgesetzt, wobei gasförmiger Chlorwasserstoff abgespalten wird,

- 2) das Reaktionsgemisch anschliessend ohne weitere Reinigung direkt mit der wässrigen Lösung einer Verbindung der Formel



in welcher

R und R' einzeln für Wasserstoff, Alkyl mit 1 - 8 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 - 6 C-Atomen oder gegebenenfalls durch Methyl oder Chlor substituiertes Aryl mit 6 - 10 C-Atomen steht oder

R und R' gemeinsam für die Reste $-(\text{CH}_2)_m-$ (mit $m = 4,5$ oder 6) oder $-(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2-$ stehen, umgesetzt,

- 3) die hierbei (in exothermer Reaktion) gebildeten tert.-Butyl-glyoxythioamide der Formel



worin

R und R' die oben angegebene Bedeutung haben, ohne Zwischenisolierung durch Zugabe von mindestens 2,5 Mol Alkalihydroxid pro Mol Pinakolin (IV) und 2-bis 10-stündiges Erhitzen auf 80 - 150°C, vorzugsweise 100 - 130°C, zu den Alkalisalzen der 3,3-Dimethyl-2-oxo-buttersäure der Formel



worin

M für ein Alkalimetall, insbesondere Natrium oder Kalium, steht, hydrolysiert,

- 4) aus diesen Salzen durch Ansäuern mit einer Mineralsäure, insbesondere Salzsäure oder Schwefelsäure, die 3,3-Dimethyl-2-oxo-buttersäure (I) in Freiheit setzt (wobei gleichzeitig das zuvor gebildete Natriumsulfid (Na_2S) und Natriumhydrogensulfid (NaHS) in Schwefelwasserstoff (H_2S), welcher gasförmig entweicht, übergeführt werden) und
- 5) — gegebenenfalls nach Abfiltrieren des beim Ansäuern in geringer Menge ausgefallenen Schwefels — die wässrige Lösung der Säure (I) in mit Thiocarbohydrazid der Formel



umsetzt.

Es ist als ausgesprochen überraschend zu bezeichnen, dass durch die Reaktionsfolge

— Umsetzung des Pinakolins (IV) mit einem Schwefelchlorid der Formel (XII),

— Umsetzung des (nicht isolierten) Reaktionsproduktes mit der wässrigen Lösung einer Verbindung der Formel XIII die anderweitig kaum zugänglichen tert.-Butyl-glyoxythioamide (XIV), die sich dann ohne Isolierung in das gewünschte Triazin-Derivat (IIIa) überführen lassen, auf technisch einfache Weise und in hohen Ausbeuten hergestellt werden können.

Nach dem Stand der Technik konnte man nicht erwarten, dass man aus dem aliphatischen Keton Pinakolin mit

Schwefelchloriden der Formel (XII) ein Reaktionsprodukt erhält, das mit einem wässrigen Amin zur Reaktion gebracht werden und tert.-Butyl-glyoxythioamide der Formel (XIV) liefern kann. Denn es war lediglich bekannt, dass man aromatische Methylketone (X) speziell mit Dischwefeldichlorid (S_2Cl_2) umsetzen und die Reaktionsprodukte nur durch weitere Umsetzung mit Dimethylformamid und verdünnter Natronlauge in Aryl-glyoxythiodimethylamide (XI) überführen kann [vgl. T. Matsuda und Y. Takada, Int. J. Sulfur Chem., 10 A, Vol. 2 (1972)]. Das von diesen Autoren angegebene Formelschema und die Struktur ihres Zwischenproduktes liessen nicht erwarten, dass sich das Umsetzungsprodukt von Pinakolin und S_2Cl_2 mit wässrigen Aminlösungen nach dem erfindungsgemässen Verfahren umsetzen lasse. Danach war auch nicht zu erwarten, dass man sogar mit Schwefeldichlorid (S_2Cl_2) zu den gleichen Reaktionsprodukten gelangen und dabei noch bessere Ausbeuten, im Vergleich zu dem vorbekannten Verfahren, erzielen kann.

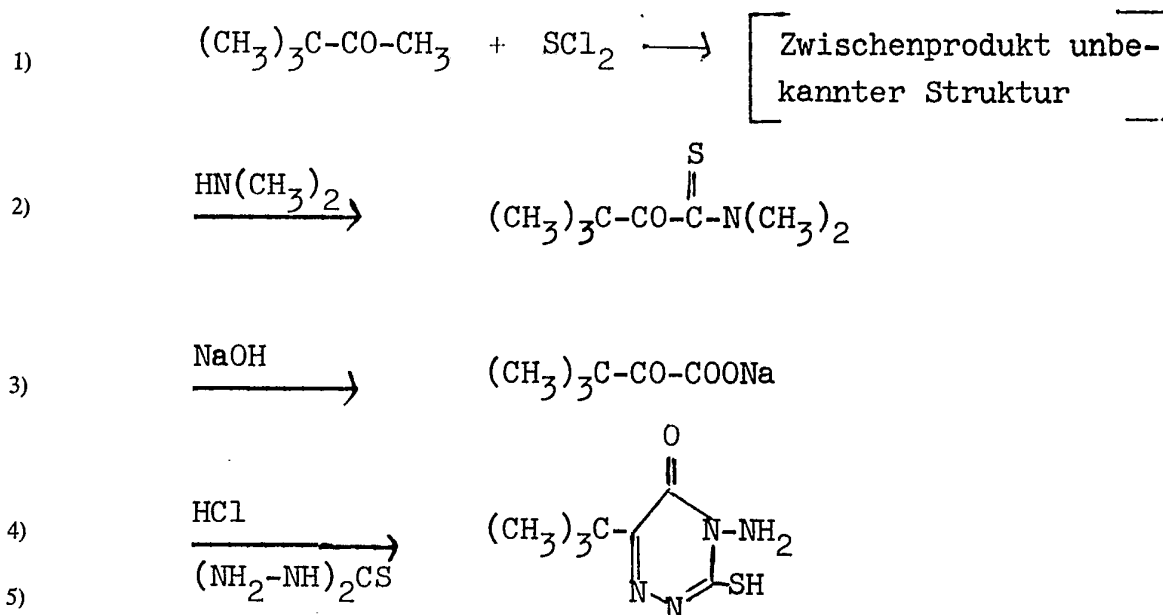
Das erfindungsgemässe Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. So benötigt man nicht das teure Kaliumpermanganat für die Oxidationsstufe und hat keinen zwangsläufigen Anfall an nicht verwertbarem Mangandioxid (Braunstein); denn die im erfindungsgemässen Verfahren zu verwendenden Schwefelchloride sind leicht und billig herzustellen und die hierbei anfallenden Nebenprodukte, nämlich Schwefelwasserstoff bzw. — hieraus hergestellt — Natriumhydrogensulfid-Lösung und elementarer Schwefel, lassen sich gut bei anderen chemischen Prozessen verwenden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens ist die leichte Durchführbarkeit der einzelnen Reaktionsschritte. So ist zum Beispiel nur die Stufe der Umsetzung des Reaktionsproduktes von Pinakolin (IV) und Schwefelchloriden (XII) mit der wässrigen Lösung geeigneter Amine (XIII) exotherm, doch ist die Reaktionstemperatur nicht kritisch und kann bei 20 - 100°C liegen. Dagegen sind beim derzeit besten Verfahren drei stark exotherme Reaktionsschritte (Chlorierung, Hydrolyse und Permanganat-Oxidation) vorhanden, die einen hohen Kühlmittelverbrauch (Energieverbrauch) bedingen, und bei denen ausserdem die Reaktionsführung dadurch erschwert wird, dass sehr enge Temperaturgrenzen eingehalten werden müssen.

Weiterhin kann man die tert.-Butyl-glyoxythioamide (XIV) nach dem erfindungsgemässen Verfahren direkt durch Umsetzung des Reaktionsproduktes von Pinakolin und Schwefelchloriden mit den wässrigen Lösungen leicht zugänglicher Amine erhalten und kann damit das teure und schwer zugängliche Dimethylformamid vermeiden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass man die Amine (XIII) nach Hydrolyse der tert.-Butyl-glyoxythioamide (XIV) wiedergewinnen kann. Sie destillieren, wenn sie niedrigsiedend sind, ab und lassen sich nach Absorption in Wasser erneut für die erfindungsgemässe Umsetzung verwenden. Dadurch werden Ausgangsstoffe gespart, und es fallen keine zusätzlichen unerwünschten Abfallstoffe an, die das Abwasser belasten würden.

Verwendet man z.B. Pinakolin, Schwefeldichlorid, Dimethylamin, Natronlauge und Thiocarbohydrazid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch folgendes Formelschema wiedergegeben werden:



Die im erfindungsgemässen Verfahren zu verwendenden Ausgangsprodukte sind bekannt. Als Beispiele für Amine der Formel (XIII) seien im einzelnen genannt: Ammoniak, Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Octylamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Dipentylamin, Dihexylamin, Dioctylamin, Methyläthylamin, Methylbutylamin, Methyloctylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Anilin, N-Methylanilin, Pyrrolidin, Piperidin und Morpholin.

Nachfolgend werden weitere Einzelheiten und bevorzugte Ausführungsformen zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens angegeben:

Der 1. Reaktionsschritt der erfindungsgemässen Umsetzung kann in Gegenwart eines gegen Schwefelchloride inerten Verdünnungsmittels oder ohne ein solches durchgeführt werden. Vorzugsweise verwendet man Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthylen oder überschüssiges Pinakolin als Verdünnungsmittel oder man arbeitet ohne jedes Lösungsmittel. Die Reaktion wird bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 60°C, durchgeführt. Sie kann bei Normaldruck, aber auch bei leicht erhöhtem oder erniedrigtem Druck, vorgenommen werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Atmosphärendruck mit geringem Über- oder Unterdruck von max. 50 mbar, vorzugsweise max. 20 mbar. Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens setzt man z.B. auf 1 Mol Pinakolin 0,5 bis 2,0 Mol S_2Cl_2 bzw. 0,5 bis 3,0 Mol SCL_2 ein, vorzugsweise 1,0 - 1,2 Mol S_2Cl_2 bzw. 1,5 - 2,0 Mol SCL_2 . Nach einer besonderen Ausführungsform kann man diesen 1. Reaktionsschritt auch kontinuierlich durchführen.

Der 2. Reaktionsschritt der erfindungsgemässen Umsetzung kann in Gegenwart eines gegen Schwefelchloride inerten Verdünnungsmittels oder ohne ein solches durchgeführt werden. Vorzugsweise verwendet man Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthylen oder überschüssiges Pinakolin als Verdünnungsmittel, oder man arbeitet ohne jedes Verdünnungsmittel. Die im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Amine (XIII) werden in jedem Fall als wässrige Lösungen eingesetzt, wobei die Konzentration beliebig zwischen 1 und 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 60 Gew.-%, liegen darf. Die Reaktion wird gewöhnlich bei Temperaturen von 0 bis 120°C, vorzugsweise 20 - 80°C, durchgeführt. Sie kann bei Normaldruck, aber auch bei leicht erhöhtem oder erniedrigtem Druck, vorgenommen werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Atmosphärendruck mit geringem Über- oder Unter-

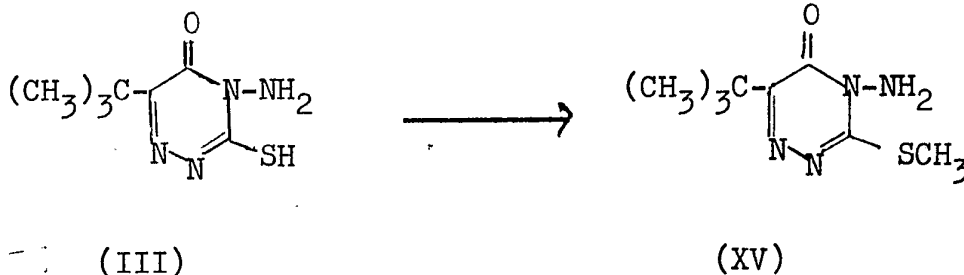
druck von max. 50 mbar, vorzugsweise max. 20 mbar. Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens setzt man z.B. auf 1 Mol Pinakolin, das mit Schwefelchlorid der Formel XII zur Reaktion gebracht wurde, 1 bis 5 Mol eines Amins der Formel (XIII) ein, vorzugsweise 1,5 bis 3,0 Mol und insbesondere 2,0 bis 2,5 Mol. Nach einer besonderen Ausführungsform kann man diesen 2. Reaktionsschritt auch kontinuierlich durchführen.

Man könnte diesen Reaktionsschritt auch ganz vermeiden und das Reaktionsgemisch aus Pinakolin (IV) und Schwefelchlorid (XII) direkt mit der wässrigen Lösung eines Alkali-
 35 kalihydroxids behandeln. Man erhält auch dann die «Trimethyl-brenztraubensäure» (I), die sich mit Thiocarbohydrazid (II) in 6-tert.-Butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on (III) überführen lässt. Der Vorteil ist, dass man keine Amine benötigt und einen Reaktionsschritt einspart.
 40 Allerdings liegen in diesem Fall die Ausbeuten an Endprodukt (IIIa) niedriger.

Der 3. Reaktionsschritt der erfindungsgemässen Umsetzung kann in Gegenwart eines gegen wässriges Alkali stabilen organischen Verdünnungsmittels oder ohne ein solches, ledig-
 45 lich mit Wasser, durchgeführt werden. Als Verdünnungsmittel kommen vorzugsweise mit Wasser nicht mischbare, gegen Alkali stabile Lösungsmittel, in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Chlorbenzol sowie Ketone, wie Methylisobutylketon, Pinakolin,
 50 Cyclohexanon. Vorzugsweise verwendet man überschüssiges Pinakolin als Verdünnungsmittel, oder man arbeitet ohne jedes Verdünnungsmittel. Die im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Alkalihydroxide können Natrium- oder Kaliumhydroxid sein, vorzugsweise Natriumhydroxid. Die
 55 Reaktion wird bei Temperaturen von 80 - 150°C, vorzugsweise bei 100 - 130°C, und insbesondere bei 110 - 120°C, durchgeführt. Sie kann bei Normaldruck und leicht erniedrigtem Druck, aber auch bei erhöhtem Druck vorgenommen werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Atmosphärendruck
 60 oder einem schwachen Unterdruck von max. 30 mbar oder bei einem Überdruck von max. 10 mbar. Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens kann man auf 1 Mol tert.-Butyl-glyoxyl-thioamid (XIV) 2 bis 5 Mol Alkali-
 65 hydroxid einsetzen, vorzugsweise 3,0 bis 4,0 Mol. Nach einer besonderen Ausführungsform kann man diesen 3. Reaktionsschritt auch kontinuierlich durchführen.

Das erfindungsgemäss herstellbare 6-tert.-Butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on (IIIa) kann als Zwi-

schenprodukt zur Synthese von herbiziden Wirkstoffen verwendet werden. Beispielsweise erhält man durch S-Methylierung mittels Methyljodid oder Methylbromid die herbizid wirksame Verbindung 6-tert.-Butyl-3-methylthio-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on (XV) (vgl. US-Patentschrift 3 671 523):



4 Gewichtsteile 3-Mercapto-4-amino-6-tert.-butyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on werden in einer Mischung aus 11 Gewichtsteilen 2-normaler Natriumhydroxid-Lösung und 4 Gewichtsteilen Methanol gelöst und bei 0°C mit 3,2 Gewichtsteilen Methyljodid versetzt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch noch 4 Stunden bei 20°C gerührt. Das Reaktionsprodukt kristallisiert aus, wird abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Man erhält 3,52 Gewichtsteile 3-Methylthio-4-amino-6-tert.-butyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on (XV) vom Schmelzpunkt 126-127°C. Ausbeute: 82% der Theorie.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

Man legt 100 g Pinakolin (1 Mol) im Rührkolben vor und tropft bei 20 - 40°C unter Rühren und schwacher Kühlung in 2 Stunden 154,5 g (1,5 Mol) Schwefeldichlorid ein, wobei HCl über einen Kühler entweicht. Nachdem man 1 Stunde bei 40°C nachgerührt hat, lässt man bei 60 - 80°C unter Wasserkühlung in etwa 30 Minuten eine Lösung von 90 g (2 Mol) Dimethylamin in Wasser (als ca. 40%ige Lösung) einlaufen und rührt 30 Minuten bei der gleichen Temperatur nach. Anschliessend gibt man eine Lösung von 140 g (3,5 Mol) NaOH in 300 ml Wasser zu und erhitzt 4 - 6 Stunden am Rückfluss, wobei das Dimethylamin gasförmig über den Kühler entweicht und in Wasser absorbiert wird. Nach dem Abkühlen auf 60 - 70°C stellt man mit Salzsäure auf pH 3,0 (wobei Schwefelwasserstoff gasförmig entweicht und in Natronlauge absorbiert wird) und filtriert von dem gleichzeitig ausgefallenen elementaren Schwefel ab. Das klare Filtrat wird mit 106 g (1,0 Mol) Thiocarbohydrazid versetzt und bei pH 1 und 50 - 80°C zum 6-tert.-Butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on umgesetzt. Dieses ist im Reaktionsmilieu sehr schwer löslich und kann leicht durch Abfiltrieren isoliert werden. Ausbeute: 150 g oder 75% d.Th.

Beispiel 2

Nach der Vorschrift im Beispiel 1 werden 100 g (1,0 Mol) Pinakolin mit 206 g Schwefeldichlorid (2,0 Mol) umgesetzt und wie beschrieben in das 6-tert.-Butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on übergeführt.

Ausbeute: 149 g oder 74,5% d.Th.

Beispiel 3

Nach der Vorschrift im Beispiel 1 werden 100 g (1,0 Mol) Pinakolin mit 135 g (1,0 Mol) Dischwefeldichlorid umgesetzt und wie beschrieben in das 6-tert.-Butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on übergeführt.

Ausbeute: 145 g oder 72,5% d.Th.

Beispiel 4

Nach der Vorschrift im Beispiel 1 werden 100 g (1,0 Mol) Pinakolin mit 175,5 g (1,3 Mol) Dischwefeldichlorid umgesetzt und wie beschrieben in das 6-tert.-Butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on übergeführt.

Ausbeute: 140 g oder 70% d.Th.

Beispiel 5

Man legt 154,5 g (1,5 Mol) Schwefeldichlorid im Rührkolben vor und tropft bei 20 - 40°C unter Rühren und schwacher Kühlung in 2 Stunden 100 g (1,0 Mol) Pinakolin ein, wobei HCl über den Rückflusskühler entweicht. Nachdem man 1 Stunde bei 40°C nachgerührt hat, lässt man das Reaktionsgemisch in 30 - 60 Minuten unter Kühlung bei 60 bis 80°C in 220 ml einer 40,5%igen Lösung von 2 Mol Dimethylamin in Wasser eintropfen. Anschliessend versetzt man mit einer Lösung von 140 g (3,5 Mol) NaOH in 300 ml Wasser und erhitzt 4 - 6 Stunden am Rückfluss, wobei das Dimethylamin gasförmig über den Rückflusskühler entweicht und in Wasser absorbiert wird. Nach dem Abkühlen auf 60 - 70°C stellt man unter weiterer Kühlung mit Salzsäure auf pH 3,0 (wobei Schwefelwasserstoff gasförmig entweicht und in Natronlauge absorbiert wird) und filtriert von dem gleichzeitig ausgefallenen elementaren Schwefel ab. Das klare Filtrat wird mit 106 g (1,0 Mol) Thiocarbohydrazid versetzt und bei pH 1 und 50 - 80°C zum 6-tert.-Butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on umgesetzt. Dieses ist im Reaktionsgemisch sehr schwer löslich und kann leicht durch Abfiltrieren isoliert werden.

Ausbeute: 150 g oder 75% d.Th.

Beispiel 6

In der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 100 g (1,0 Mol) Pinakolin mit 154,5 g (1,5 Mol) Schwefeldichlorid umgesetzt. Zum Reaktionsgemisch tropft man bei max. 60°C unter schwacher Kühlung 370 ml einer 25%igen wässrigen Ammoniaklösung zu und lässt 30 Minuten nachrühren. Nach der weiteren Umsetzung analog Beispiel 1 werden 66 g 6-tert.-Butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on (33% d.Th.) erhalten.

Beispiel 7

In 100 g (1,0 Mol) Pinakolin werden bei 40 - 45°C in 2 Stunden 154,5 g (1,5 Mol) Schwefeldichlorid eingetropft, wobei Chlorwasserstoff gasförmig entweicht. Nach einstündigem Nachrühren bei 40°C wird die Lösung von 146 g (2 Mol) Diäthylamin in 200 ml Wasser bei 60 - 80°C eingetropft. Man versetzt mit 220 ml 50%iger Natronlauge, erhitzt 4 Stunden am Rückfluss und stellt mit Salzsäure auf pH 3. Dabei scheiden sich 10,9 g Feststoffe (hauptsächlich Schwe-

fel) und 78 g eines Öles ab. Die wässrige Phase liefert bei der Umsetzung mit Thiocarbohydrazid unter den üblichen Bedingungen 52 g 6-tert.-Butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on (26% d.Th.). Aus den 78 g Öl kann durch erneute Hydrolyse kein weiterer Anteil am gewünschten Produkt erhalten werden.

Beispiel 8

Zum Reaktionsgemisch aus 100 g (1,0 Mol) Pinakolin und 154,5 g (1,5 Mol) Schwefeldichlorid werden 174 g (2,0 Mol) Morpholin und 200 ml Wasser bei 60 - 80°C zugetropft. Nach 4-stündiger Hydrolyse mit Natronlauge, Ansäuern, Fil-

tration und Umsetzung mit überschüssigem Thiocarbohydrazid werden 100 g (50% d.Th.) 6-tert.-Butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on erhalten.

5

Beispiel 9

Zum Reaktionsgemisch aus 100 g (1,0 Mol) Pinakolin und 154,5 g (1,5 Mol) Schwefeldichlorid werden bei 80 bis 100°C in 15 Minuten 242,5 g (2 Mol) N-Äthylanilin zuge-
10 tropft. Nach der alkalischen Hydrolyse und der üblichen Aufarbeitung und Umsetzung mit Thiocarbohydrazid werden 34 g (17% d.Th.) an 6-tert.-Butyl-3-mercapto-4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-on erhalten.