



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **248 590 A1**

4(51) C 07 D 251/46

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 275 654 0

(22) 29.04.85

(44) 12.08.87

(71) Pädagogische Hochschule „Dr. Theodor Neubauer“ Erfurt/Mühlhausen, 5064 Erfurt, Nordhäuser Straße 63, DD

(72) Just, Manfred, Prof. Dr. sc. nat.; Glase, Ilona, Dipl.-Fachlehrer, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Hydrazino-aryloxy-s-triazinen

(57) Es wird eine Synthese beschrieben, bei der die Hydrazino-aryloxy-s-triazine in verhältnismäßig einfacher Methode in guten Ausbeuten und ohne Nebenprodukte erhalten werden. Erfindungsgemäß werden Chlor-aryloxy-s-triazine aus Cyanursäurechlorid und den entsprechenden Phenolaten hergestellt und, ggf. nach ihrer Isolierung, in einem inerten Lösungsmittel mit Hydrazinhydrat zu den entsprechenden Hydrochloriden der Zielverbindungen umgesetzt. Das Hydrochlorid wird anschließend abgetrennt oder ggf. noch in der Lösung zur Herstellung von Derivaten umgesetzt. Anwendungsgebiet der Erfindung ist die chemische Industrie.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Hydrazino-aryloxy-s-triazinen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aus Cyanursäurechlorid und den entsprechenden Phenolaten hergestellten Chlor-aryloxy-s-triazine, ggf. nach Isolierung, in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise Toluol mit Hydrazinhydrat bei 90–110 °C innerhalb von 1,5–2,5 Stunden umgesetzt werden und das gebildete Hydrochlorid anschließend abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Chlor-aryloxy-s-triazine nach ihrer Herstellung aus dem Reaktionsgemisch mit Toluol extrahiert werden und diese Lösung direkt zur Umsetzung mit Hydrazinhydrat eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Lösung der Zielverbindung nach Punkt 2 direkt mit Mitteln zur Derivatisierung oder Komplexbildung versetzt wird und die Hydrazino-triazine als Zwischenprodukte nicht isoliert werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein chemisches Verfahren zur Herstellung von Hydrazino-aryloxy-s-triazinen, die bisher schwer zugänglich waren. Sie sind als potentielle Herbizide oder Fungizide interessant.
Anwendungsgebiet ist die chemische Industrie.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Einige Vertreter der erfindungsgemäßen Substanzgruppe sind durch Umsetzung von Triestern der Cyanursäure mit Hydrazin hergestellt worden. Diese Reaktion ist stark substituentsabhängig. Damit ist die Anwendungsbreite des bekannten Verfahrens erheblich eingeschränkt. [Alelio u. Mallavarapu; Makromolekulare Chemie 37, (1960) 25–38].
Die Abstufung von Mono- und Di-substitution ist wenig abgegrenzt und erfordert meist sorgfältig Optimierungen. Die nachträgliche Trennung der unterschiedlichen Reaktionsprodukte ist verlustreich. Wirtschaftlich uneffektiv ist das bekannte Verfahren besonders dadurch, daß zunächst drei Aryl-oxy-gruppen in das Molekül gebracht werden, von denen eine oder zwei entsprechend der Zielstellung wieder durch die Hydrazinolyse abgespalten werden müssen. Die dann erforderliche Aufarbeitung des freigesetzten Phenols ist nur mit zusätzlichem Aufwand möglich.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Hydrazino-aryloxy-s-triazinen auch in größeren Mengen und annähernd frei von Nebenprodukten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß werden die aus Cyanursäurechlorid und den entsprechenden Phenolaten leicht zugänglichen Chlor-aryloxy-s-triazine, oder ggf. nach ihrer Isolierung in einem inerten, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, vornehmlich Toluol, mit der äquivalenten Menge Hydrazinhydratlösung oder annähernd wasserfreiem Hydrazinhydrat unter Rühren bei etwa 100 °C in etwa 2 Stunden umgesetzt. Es bildet sich dabei das Hydrochlorid der Zielverbindung, das nach Abkühlen oder Einengen in guten Ausbeuten verhältnismäßig rein abgetrennt werden kann (Tabelle). Das eingesetzte Lösungsmittel steht für weitere Ansätze zur Verfügung. Eine destillative Reinigung ist nur gelegentlich erforderlich. Zur Herstellung von Monohydrazinverbindungen geht man von den entsprechenden 2-Chlor-4,6-diaryloxy-s-triazinen aus, zur Herstellung von Dihydrazinverbindungen von 2,4-Dichlor-6-aryloxy-s-triazinen. Vorteilhaft an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Möglichkeit, aus den Reaktionsgemischen der Umsetzung von Cyanurchlorid mit Phenolaten die als Zwischenprodukte benötigten Chlor-aryloxy-s-triazine ohne deren Isolierung mit dem eingesetzten Lösungsmittel zu extrahieren und anschließend in dieser Lösung mit Hydrazinhydrat umzusetzen. Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen sind verhältnismäßig einheitlich. Eine Derivatisierung, z. B. Kondensation mit Carbonylverbindungen, Acylierung, Alkylierung, Umsetzung mit Isocyanaten, Isothiocyanaten oder Nitrilen oder die Bildung von Komplexen ist meist ohne vorhergehende Reinigung möglich. Derivatisierungen können aber auch ohne Isolierung der Hydrazino-triazine im Reaktionsgemisch nach dessen Herstellung erfolgen.
Anschließend wird die Erfindung an Beispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

1 Mol des entsprechenden Chlor-diaryloxy-s-triazins oder Dichlor-aryloxy-s-triazins werden in der gerade erforderlichen Menge etwa 70 °C heißem Toluol gelöst und mit der genau äquivalenten Menge 86%iger Hydrazinhydratlösung versetzt. Dann wird die Mischung etwa 2 Stunden intensiv gerührt und dabei auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das kristallin abgeschiedene Hydrochlorid des entsprechenden Hydrazino-diaryloxy-s-triazins bzw. Dihydrochlorid des Dihydrazino-aryloxy-s-triazins abgesaugt.

Beispiel 2

Dihydrochlorid des 2,4-Dihydrazino-6-aryloxy-s-triazins

Die klare Lösung von 1 Mol Cyanursäurechlorid in Propanon bei Zimmertemperatur wird mit etwa 100 g fein zerkleinertem Eis gerührt und im Verlaufe von etwa 30 min mit der wäßrigen Lösung von 1 Mol des entsprechenden Phenolates oder der Mischung von 1 Mol Phenol und der Lösung von 40 g Natriumhydroxyd in 200 ml Wasser versetzt. Die Temperatur wird zwischen 0 und 10°C gehalten. Es wird gerührt, bis der pH-Wert unter 7 liegt. Nun wird etwa 1 l siedendheißes Toluol zugegeben und 10 min intensiv gerührt. Danach wird die Toluolphase abgetrennt und wie bei Beispiel 1 mit genau 2 Mol Hydrazinhydrat in 86%iger wäßriger Lösung versetzt und entsprechend aufgearbeitet.

Beispiel 3

Hydrochlorid des 2-Hydrazino-4,6-diaryloxy-s-triazins

Die klare Lösung von 1 Mol Cyanursäurechlorid in Propanon bei 30 bis 40°C wird unter Rühren mit 2 Mol des entsprechenden Phenolates in konzentrierter wäßriger Lösung bei etwa 40°C im Verlaufe von etwa 30 min versetzt. Es wird bei dieser Temperatur gerührt, bis sich ein pH-Wert von 7 einstellt. Dann wird etwa 1 l siedendheißes Toluol zugegeben und das Gemisch bei 100°C 10 min intensiv gerührt. Die Toluolphase wird abgetrennt, bzw. die wäßrige Phase abgelassen, und die Toluollösung des 2-Chlor-4,6-diaryloxy-s-triazins mit genau 1 Mol Hydrazinhydrat in 86%iger wäßriger Lösung wie bei Beispiel 1 umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet. Wenn als Aryloxy-gruppe das p-Nitrophenolat oder ein ähnliches schwerlösliches Phenolat eingesetzt wird, ist es zweckmäßig, zur Propanonlösung des Cyanursäurechlorides 300 ml Wasser zu geben und das feingepulverte Phenolat einzurühren. Das entstandene Chlor-diaryloxy-s-triazin wird abgesaugt und anschließend in heißem Toluol suspendiert und dann entsprechend Beispiel 1 mit Hydrazinhydrat umgesetzt.

Tabelle

2-Hydrazino-4,6-di(aryloxy)-s-triazin-hydrochloride

Aryl-	Summenformel Molmasse	Ausbeute (%)	Ausführungs- beispiel
2-nitrophenyl-	$C_{15}H_{12}Cl N_7 O_6$	65	3
	421,5	89	1
4-nitrophenyl-	$C_{15}H_{12}Cl N_7 O_6$	74	3
	421,5	94	1
4-chlorphenyl-	$C_{15}H_{12}Cl_3 N_5 O_2$	63	3
	400,5		
2,4-dichlorphenyl-	$C_{15}H_{10}Cl_5 N_5 O_2$	53	1
	469,5		
2,4,5-trichlorphenyl-	$C_{15}H_8Cl_7 N_5 O_2$	44	1
	538,5		
2-tolyl-	$C_{17}H_{18}Cl N_5 O_2$	65	1
	359,45		
4-tolyl-	$C_{17}H_{18}Cl N_5 O_2$	85	1
	359,45	97	3
2-Naphthyl-	$C_{23}H_{18}Cl N_5 O_2$	84	3
	431,5		