



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 295 837 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 D 257/08  
A 01 N 47:713

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	DD C 07 D / 342 076 8	(22)	26.06.90	(44)	14.11.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71)	PH „Dr. Theodor Neubauer“ Erfurt/Mühlhausen, Nordhäuser Straße 63, O - 5064 Erfurt, DE
(72)	Just, Manfred, Prof. Dr. sc.; Thalmann, Frank, Dipl.-Chem., DE
(73)	PH „Dr. Theodor Neubauer“, Institut für Biologie und Chemie, Hochschulbereich Mühlhausen, O - 5700 Mühlhausen, DE
(74)	Zentralinstitut für Molekularbiologie der Akademie der Wissenschaften, AG Patent- und Neuererwesen, Robert-Rößle-Straße 10, O - 1115 Berlin-Buch, DE

---

(54) Verfahren zur Herstellung von 3-substituierten 6-Alkoxy-1,2,4,5-tetrazinen

---

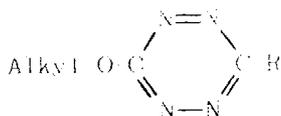
(55) Verfahren; 3-substituierte 6-Alkoxy-1,2,4,5-tetrazine; Bis-tetrazinyl-disulfide; Landwirtschaft; chemische Industrie

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-substituierten 6-Alkoxy-1,2,4,5-tetrazinen.

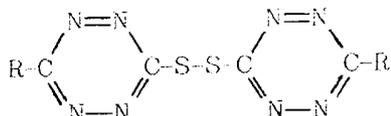
Anwendungsgebiete sind die Landwirtschaft und die chemische Industrie. Erfindungsgemäß werden Bis-tetrazinyl-disulfide mit einem entsprechenden Alkohol in Gegenwart einer Base umgesetzt. Die Verbindungen sind biologisch aktiv. Sie können als Fungizide oder Herbizide eingesetzt werden.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von 3-substituierten 6-Alkoxy-1,2,4,5-tetrazinen der allgemeinen Formel I,



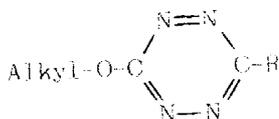
wobei R Aryl bzw. substituiertes Aryl bedeutet, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Bis-tetrazinyldisulfide der allgemeinen Formel II



- in der R die o. g. Bedeutung besitzt, in Gegenwart einer Base und in einem wasserfreiem organischen Lösungsmittel mit dem R entsprechenden Alkohol umsetzt, unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt, anschließend in ein Gemisch aus Salzsäure und Eis gießt, ggf. den öligen Niederschlag mit Essigester extrahiert, die Zielverbindung wäscht und ggf. reinigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Base ein tertiäres Amin wie Pyridin oder Triethylamin einsetzt und den entsprechenden wasserfreien Alkohol im Überschuß zusetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung innerhalb von 30 bis 60 Minuten unter Erhitzen auf 60°C bis 80°C erfolgt.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-substituierten 6-Alkoxy-1,2,4,5-tetrazinen der allgemeinen Formel I,



wobei R Aryl bzw. substituiertes Aryl bedeutet.

Anwendungsgebiete sind die Landwirtschaft und die chemische Industrie.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

6-Alkoxy-1,2,4,5-tetrazine werden als Substanzen für Flüssigkristalldisplays beschrieben (Enzenberg: Diss. A. MLU Halle [1984]). Dabei wurden Ethyl-, Butyl- und Hexyl- als Alkylgruppen eingebaut. Diese Verbindungen sind aus dem 3-arylsubstituierten 6-Methylthio-1,2,4,5-tetrazin hergestellt worden, das bisher nur über einen mehrstufigen, verlustreichen Syntheseweg gewonnen werden konnte (Esmail, Kurzer: J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1787 [1975]).

Bei diesem bekannten Verfahren wird die technische Nutzbarkeit durch die komplizierte Reaktionsführung und die geringe Gesamtausbeute bei der Herstellung der Ausgangsverbindung eingeschränkt.

**Ziel der Erfindung**

Die Erfindung hat das Ziel, ein technisch einfaches und ökonomisches Verfahren zur Herstellung von 3-substituierten 6-Alkoxy-1,2,4,5-tetrazinen zu entwickeln und neue Verbindungen bereitzustellen.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf der Basis leicht zugänglicher Ausgangsverbindungen die Verbindungen I mit guten Ausbeuten herzustellen und dabei eine breite Substituentenvariation am Ringatom 6 und der Arylgruppen zu ermöglichen.

Erfindungsgemäß werden die leicht aus Imidoestern und Thiocarbodihydrazid zugängigen Bis-tetrazinyl-disulfide II

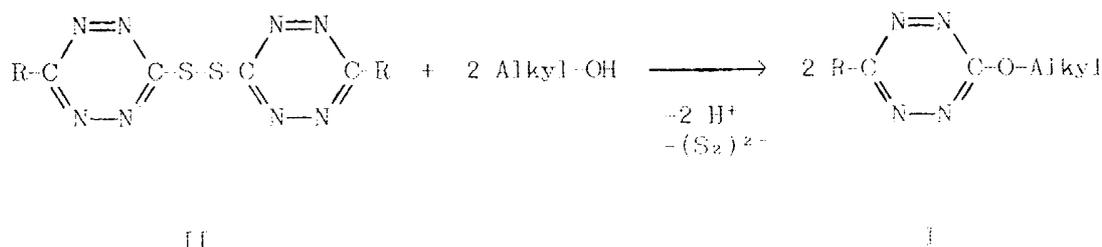


R = Aryl bzw. substituiertes Aryl in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, Dioxan u. ä., vornehmlich mit einem Überschuß des entsprechenden wasserfreien Alkohols (Alkyl-OH), in Gegenwart einer Base, z. B. einem tertiären Amin wie Pyridin oder Triethylamin, umgesetzt. Dazu wird 30 bis 60 Minuten lang in einem Heizbad auf 60°C bis 80°C unter Rückfluß und Feuchtigkeitsschluß erhitzt.

Das Reaktionsgemisch wird in ein Gemisch aus Salzsäure und zerstoßenem Eis gegossen. Wenn die Zielverbindung als roter Niederschlag ausfällt, wird abgesaugt und der Rückstand mit Wasser gewaschen.

Bildet sich aber ein öliger Bodensatz, so wird mehrmals mit Essigester extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Dann wird im Vakuum im Heizbad das Lösungsmittel abdestilliert.

Das Rohprodukt wird aus Hexan umkristallisiert.



Die Verbindungen sind biologisch aktiv. Sie eignen sich für einen Einsatz als Fungizide oder Herbizide. Da sie stabil sind, können sie längere Zeit gelagert werden.

In Abhängigkeit zunehmender sterischer Beanspruchung, wie z. B. beim Übergang von primären zu tertiären Alkoholen, machen sich längere Reaktionszeiten und höhere Reaktionstemperaturen erforderlich.

#### Ausführungsbeispiel

0,03 Mol des entsprechend substituierten Bis-tetrazinyl-disulfids (II) werden in 50 ml Pyridin suspendiert. Das Gemisch wird mit etwa 0,3 Mol des entsprechenden wasserfreien Alkohols versetzt und etwa 45 min unter Rückfluß im etwa 60°C warmen Ölbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in eine Mischung von 50 g zerstoßenem Eis und 100 ml 20%iger Salzsäure gerührt. Es wird weiter gerührt, bis das Eis geschmolzen ist.

Wenn das Reaktionsprodukt kristallin ausfällt, wird nach etwa 30 min abgesaugt und mit wenig Eiswasser gewaschen. Die trockene Substanz wird aus Hexan umkristallisiert.

Bildet sich ein öliger Niederschlag, wird das Gemisch zweimal mit 50 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die Essigesterlösung wird mit wenig wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren eingeeengt. Der Rückstand wird in wenig heißem Hexan aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisiert das Reaktionsprodukt aus.

Tabelle: 6-Alkoxy-3-phenyl-1,2,4,5-tetrazine  
(I mit R = Phenyl)

Alkyl	Ausb. (%)	Fp. (°C)	IR (cm <sup>-1</sup> )	(stärkste Banden)
Methyl	89	85-87	1485 1380	1000 755 690 585
Ethyl	91	101-102	1480 1350	1010 755 690 590
i-Propyl	82	95-96	1470 1410	930 755 690 590
t-Butyl	72	160-162	1420 1340	890 760 690 560
Cyclohexyl	85	93-94	1470 1415	1010 770 690 590
Benzyl	69	107-108	1485 1420	980 745 690 590