

ČESKOSLOVENSKÁ  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
(18)



ÚRAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

240362  
(11) (81)

(22) Prihlásené 18 11 82  
(21) (PV 8232-82)

[51] Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 D 251/50  
C 07 D 251/52

(40) Zverejnené 15 05 85

(45) Vydané 15 08 87

(75)  
Autor vynálezu

TRÜCHLIK ŠTEFAN ing. CSc., BRATISLAVA; ŠPLHÁČEK ROMAN ing.,  
PEZINOK; MUCHOVÁ JANA RNDr.; HÓZ IVAN, BRATISLAVA;  
BYSTRICKÝ LUBOR ing., TRNAVA; MOSTECKÝ JIŘÍ prof. ing. DrSc.,  
PRAHA

[54] Spôsob výroby zmesi 2-alkyltio-4,6-diamino-s-triazínov  
s 2,4-diamino-6-chlór-s-triazínmi

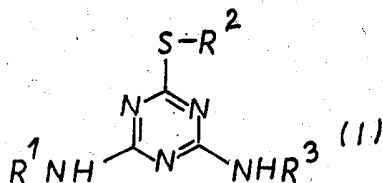
1

2

Vynález sa týka spôsobu výroby zmesi 2-alkyltio-4,6-diamino-s-triazínov s 2,4-diamino-6-chlór-s-triazínmi v prostredí rozpúšťadla, riedidla alebo ich zmesi, pričom sa najprv nechá reagovať 2-alkylamino-4,6-dichlór-s-triazín so sodnou soľou alkántiolu a potom s alkylamínom a hydroxidom sodným. Reakcia so sodnou soľou alkántiolu sa uskutočňuje pri teplote 10 až 70 °C, reakcia s alkylamínom pri teplote refluxu reakčnej zmesi.

Uvedené zlúčeniny sú účinné ako herbicídy.

Vynález sa týka spôsobu výroby zmesi 2-alkyltio-4,6-diamino-s-triazínov s 2,4-diamí-



v ktorých

R¹ a R³ znamenajú rovnaký alebo rôzny alkylový zvyšok s 1 až 5 atómami uhlíka,

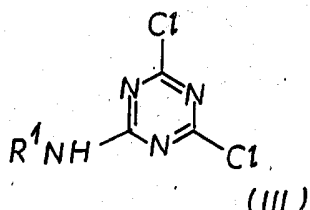
R² znamená nižší alkylový zvyšok s 1 až 5 atómami uhlíka. Vo vyššie uvedených vzoroch I a II sa pod alkyl zvyškami rozumejú v prvom rade také alkylové zvyšky ako: methyl-, etyl-, n-propyl-, i-propyl-, terc.butyl-, n-butyl-, n-pentyl- atď. Výhodné je, keď R¹ je terc.butyl-, R³ je etyl- a R² je metylskupina, alebo keď R¹ a R³ sú izopropyl a R² je metylskupina.

Je známe, že niektoré z týchto zmesí, ako napríklad zmes 30 % terbutylazínu (2-etyl-amino-4-chlór-6-terc.butylamino-s-triazínu) so 70 % terbutrynu (2-etyl-amino-4-metyltio-6-terc.butylamino-s-triazínu) sú široko využívané k výrobe herbicídnych preparátov a boli až doteraz pripravované zmiešaním a úpravou jednotlivých osobitne pripravovaných účinných látok.

Je ďalej známe, že jeden atóm chlóru v N-monosubstituovaných 2-amino-4,6-dichlór-s-triazínoch je veľmi ľahko nukleofilne nahraditeľný alkylamino skupinou (Čs. pat. č. 156 446), resp. alkyltio skupinou (Čs. pat. č. 145 197). V 2-alkylamino-4-alkyltio-6-chlór-s-triazínoch je opäť atóm chlóru nukleofilne vymeniteľný za alkylamino skupinu na rozdiel od 2,4-bis-alkylamino-6-chlór-s-triazínov, v ktorých atóm chlóru je relatívne ťažko vymeniteľný za alkylamino skupinu.

Teraz sa zistilo, že je výhodné pripraviť zmesi 2-alkyltio-4,6-diamino-s-triazínov s 2,4-diamino-6-chlór-s-triazínmi z 2-alkylamino-4,6-dichlór-s-triazínov v prostredí rozpúšťadla alebo riedidla alebo ich zmesi spôsobom podľa vynálezu.

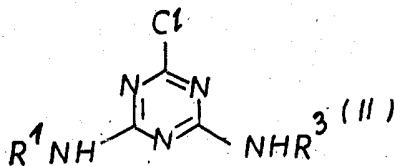
Podstata vynálezu spočíva v tom, že každý mól známym spôsobom pripraveného 2-alkylamino-4,6-dichlór-s-triazínu, všeobecného vzorca III



v ktorom

R¹ má už uvedený význam,

no-6-chlór-s-triazínmi všeobecných vzorcov I a II



sa nechá zreagovať najskôr s 0,01 až 0,99 mólmí sodnej soli alkántiolu všeobecného vzorca IV



v ktorom

R² má už uvedený význam a potom s 1 mólm alkylamínu všeobecného vzorca V



v ktorom

R³ má už uvedený význam, a s 1 mólm hydroxidu sodného.

Rovnako možno nechať zreagovať 2-alkylamino-4,6-dichlór-s-triazín so zvoleným molárnym pomerom alkántiolu, v prítomnosti chlór vodík viažúcich činidiel a odpovedajúcim polárnym množstvom alkylamínu a hydroxidu sodného.

Hoci sa uvádza (Čs. pat. č. 145 197), že je výhodné zavádzať alkyltio skupinu do molekuly 2-alkylamino-4,6-dichlór-s-triazínov pri teplote 0 až 5 °C, pri spôsobe výroby podľa vynálezu sa ukázalo, že reakcia sa dá uskutočniť pri teplotách 10 až 70 °C, s výhodou 25 až 40 °C. Reaktivita atómu chlóru v 2-alkylamino-4-alkyltio-6-chlór-s-triazínoch a prvého chlóru v 2-alkylamino-2,4-dichlór-s-triazínoch je natoľko blízka, že druhý podiel amínu a hydroxidu sodného sa môže vniesť do reakčnej zmesi prakticky adiabaticky a na doreagovanie sa reakčná zmes udržiava pod refluxom 2 až 5 hodín.

Vyššie uvedený sled reakcií možno uskutočniť v celom rade rozpúšťadiel (voda, aceton, etylmetylketón atď.), alebo ich zmesí. Zvlášť výhodné je použitie acetónu, resp. jeho vodných roztokov.

Uvedené príklady objasňujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

#### Príklad 1

K 93,1 g 99 %-ného kyanurchloridu (0,5 mólu) sa pridalo 250 ml toluénu a za intenzívneho miešania sa k roztoku pridalo 50,65 gramov 72,2 %-ného terc.butylamínu (0,5

mólu) a 133 g 15,03 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného (0,5 mólu). Teplota reakčnej zmesi sa zvýšila z 18 °C až na 50 °C. Potom sa zmes ochladila na 20 °C, vodná vrstva sa oddelila a zo zvyšku sa vákuovo oddestilova toluén. K získanému kryštalickému 2,4-dichlór-6-terc.butylamínos-triazínu sa pridalo 125 cm<sup>3</sup> vody. Teplota reakčnej zmesi sa upravila na 20 až 40 °C a pri tejto teplote sa v priebehu jednej hodiny k zmesi pridalo 119,2 g 20,15 %-ného vodného roztoku sodnej soli metantiolu (0,34 mólu). Po pol hodinovom miešaní reakčná zmes dosiahla neutrálnu reakciu, pridalo sa k nej 56,7 g 41,78 %-ného vodného roztoku etylamínu (0,53 mólu) a 143 g 15,03 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného (0,537 mólu), pričom reakčná zmes dosiahla 49 °C. Potom sa reakčná zmes zahriala k refluxu (69 °C), pri ktorom sa miešala 2 hodiny. Po ochladení na 15 °C vypadol kryštalický produkt, ktorý sa odsal, premyl s 300 centimetrov krychlových vody a vysušil do konštantnej hmotnosti. Získalo sa 115 g produktu, ktorý podľa plynovochromatografickej analýzy obsahoval 32,8 % terc.butylazínu a 68,5 % terbutrynu.

#### Príklad 2

K 110,5 g 2,4-dichlór-6-terc.butylamínos-triazínu (0,5 mólu) v 250 cm<sup>3</sup> 50 %-ného vodného roztoku acetónu sa za miešania pridalo 90,0 g 20,45 %-ného vodného roztoku sodnej soli metantiolu (0,263 mólu), pri teplote 20 až 45 °C. Po dosiahnutí neutrálnej reakcie sa k zmesi pridalo 56,3 g 40 %-ného vodného roztoku etylamínu (0,5 mólu) a 133,4 g 15 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného (0,5 mólu) a vyhriala sa k refluxu, pri ktorom sa zotrvalo 2,5 hodiny. Po ochladení na 20 °C, vykryštalizovaní, odsatí a premytí s 250 ml vody sa po vysušení získalo 117,0 g produktu, ktorý podľa plynovochromatografickej analýzy obsahoval 51,6 % terbutylazínu a 47,9 % terbutrynu.

#### Príklad 3

K 110,5 g techn. 2,4-dichlór-6-terc.butylamínos-triazínu (0,5 mólu) v 250 cm<sup>3</sup> 40 %-ného vodného roztoku acetónu sa za miešania pridalo 18,0 g 20,45 %-ného roztoku sodnej soli metantiolu (0,053 mólu), pri teplote 30 až 45 °C. Po dosiahnutí neutrálnej reakcie sa k zmesi pridalo 56,3 g 40 %-ného vodného roztoku etylamínu (0,5 mólu) a 133,4 g 15 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného (0,5 mólu) a zmes sa vyhriala k refluxu, pri ktorom sa zotrvalo 2 hodiny. Po ďalšom obvyklom spracovaní (ako v príklade 2) sa získalo 114 g produktu, ktorý obsahoval 88,4 % terbutylazínu a 10,8 % terbutrynu.

#### Príklad 4

K 110,5 g techn. 2,4-dichlór-6-terc.butylamínos-triazínu (0,5 mólu) v 250 cm<sup>3</sup> 55 %-ného vodného roztoku acetónu sa za miešania pridalo 162 g 20,45 %-ného vodného roztoku sodnej soli metantiolu (0,473 mólu), pri teplote 30 až 60 °C. Po dosiahnutí neutrálnej reakcie sa k zmesi pridalo 56,3 g 40 %-ného vodného roztoku etylamínu (0,5 mólu) a 133,7 g 15 %-ného hydroxidu sodného (0,5 mólu) a zmes sa vyhriala k refluxu, pri ktorom sa zotrvalo 3 hodiny. Po ďalšom obvyklom spracovaní (ako v príklade 2) sa získalo 121 g produktu, ktorý podľa plynovochromatografickej analýzy obsahoval 11,1 % terbutylazínu a 90,3 % terbutrynu.

#### Príklad 5

K 103,5 g 2,4-dichlór-6-izopropylamínos-triazínu (0,5 mólu) v 250 cm<sup>3</sup> 55 %-ného vodného roztoku acetónu sa za miešania pridalo 85,7 g 20,45 %-ného vodného roztoku sodnej soli metantiolu (0,25 mólu), pri teplote 25 až 35 °C. Po dosiahnutí neutrálnej reakcie sa k zmesi pridalo 73,9 g 40 %-ného vodného roztoku izopropylamínu (0,5 mólu) a 133,7 g 15 %-ného hydroxidu sodného (0,5 mólu) a zmes sa vyhriala k refluxu, pri ktorom sa zotrvalo 2,5 hodiny. Po obvyklom spracovaní (ako v príklade 2) sa získalo 115,0 g produktu, ktorý podľa plynovochromatografickej analýzy obsahoval 50,3 percenta propazínu (2,4-bis-izopropylamínos-6-metyltio-s-triazínu).

#### Príklad 6

K 103,5 g 2,4-dichlór-6-izopropylamínos-triazínu (0,5 mólu) v 250 cm<sup>3</sup> 45 %-ného vodného roztoku acetónu sa za miešania pridalo pri teplote 10 až 70 °C 168,20 g 20,0 %-ného vodného roztoku sodnej soli metantiolu (0,48 mólu). Po dosiahnutí neutrálnej reakcie sa k zmesi pridalo 56,1 g 40 %-ného vodného roztoku etylamínu (0,5 mólu) a 133,7 g 15 %-ného hydroxidu sodného (0,5 mólu) a zmes sa vyhriala k refluxu, pri ktorom sa zotrvalo 2,5 až 3 hodiny. Po obvyklom spracovaní (ako v príklade 2) sa získalo 113,0 g produktu, ktorý podľa plynovochromatografickej analýzy obsahoval 94,2 % ametrynu (2-etylamínos-4-izopropylamínos-6-metyltio-s-triazínu) a 4,8 % atrazínu (2-etylamínos-4-chlór-6-izopropylamínos-triazínu).

#### Príklad 7

K 93,1 g 99 %-ného kyanurchloridu (0,5 mólu) sa pridalo 250 ml toluénu a za intenzívneho miešania sa k roztoku pridalo 64,60 gramov 45 %-ného vodného roztoku izopro-

pylamínu (0,5 mólu) a 133 g 15,03 % -ného vodného roztoku hydroxidu sodného (0,5 mólu). Teplota reakčnej zmesi sa zvýšila z 20 °C na 50 °C. Potom sa reakčná zmes ochladila na 20 °C, vodná vrstva sa oddelila a organická vrstva sa zbavila toluénu oddestilovaním za vákuá 1500 Pa. K takto získanému 2,4-dichlór-6-izopropylamino-s-triazínu sa pridalo 125 cm<sup>3</sup> acetónu a 125 cm<sup>3</sup> vody a pri teplote 20 až 40 °C sa v priebehu jednej hodiny pridalo 147,2 g 20,0 % -ného vodného roztoku sodnej soli etantiolu (0,35 mólu). Po polhodinovom miešaní reakčná zmes dosiahla neutrálnu reakciu, potom sa k nej pridalo 57,5 g 42 % -ného vodného roztoku etylamínu (0,51 mólu) a 137,8 g 15,1 % -ného vodného roztoku hydroxidu sodného (0,52 mólu) a zahriala sa k refluxu, pri ktorom sa miešala 2 hodiny. Po ochladení na 18 °C vypadol kryštalický biely produkt, ktorý sa odsal, premyl s 300 cm<sup>3</sup> vody a vysušil do konštantnej hmotnosti. Získalo sa 110,5 gramov produktu, ktorý obsahoval 72,1 % 2-etylamino-4-etyltio-6-izopropylamino-s-triazínu a 27,5 % 2-etylamino-4-chlór-6-izopropylamino-s-triazínu.

#### Príklad 8

K 103,5 g 2,4-dichlór-6-izopropylamino-s-triazínu (0,5 mólu) v 250 cm<sup>3</sup> 55 % -ného vodného roztoku acetónu sa za miešania pridalo 174,27 g 18,4 % -ného vodného roztoku n-butántiolátu draselného (0,25 mólu),

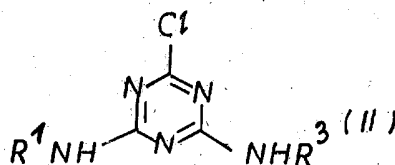
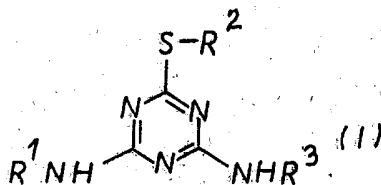
pri teplote 25 až 35 °C. Po dosiahnutí neutrálnej reakcie sa k reakčnej zmesi pridalo 73,9 g 40 % -ného vodného roztoku izopropylamínu (0,5 mólu) a 133,7 g 15 % -ného vodného roztoku hydroxidu sodného (0,5 mólu) a zmes sa vyhriala k refluxu, pri ktorom sa zotrvalo 3 hodiny. Po obvyklom spracovaní (ako v príklade 2) sa získalo 123,2 gramov produktu, ktorý obsahoval 44,3 % 2,4-diizopropylamino-6-chlór-s-triazínu a 54,9 % 2-n-butyltio-4,6-diizopropylamino-s-triazínu.

#### Príklad 9

K 110,9 g 2,4-dichlór-6-(3-metoxypropyl)amino-s-triazínu (0,5 mólu), v 250 cm<sup>3</sup> 55 % -ného vodného roztoku acetónu sa za miešania pridalo 90,0 g 20,45 % -ného vodného roztoku sodnej soli metantiolu (0,263 mólu), pri teplote 20 až 45 °C. Po dosiahnutí neutrálnej reakcie sa k zmesi pridalo 73,9 gramov 40 % -ného vodného roztoku izopropylamínu (0,5 mólu) a 133,4 g 15 % -ného vodného roztoku hydroxidu sodného (0,5 mólu) a vyhriala sa k refluxu, pri ktorom sa zotrvalo 3,5 hodiny. Po obvyklom spracovaní (ako v príklade 2) sa získalo 125,4 g produktu, ktorý podľa plynovochromatografickej analýzy obsahoval 45,1 % 2-chlór-4-izopropylamino-6-(3-metoxypropyl)amino-s-triazínu a 54,2 % 2-izopropylamino-4-(3-metoxypropyl)amino-6-metyltio-s-triazínu.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

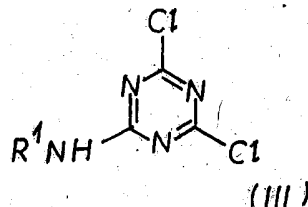
Spôsob výroby zmesi 2-alkyltio-4,6-diamino-s-triazínov s 2,4-diamino-6-chlór-s-triazínmi všeobecných vzorcov I a II



v ktorých

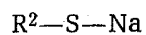
R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> znamenajú rovnaký alebo rôzny alkylový zvyšok s 1 až 5 atómami uhlíka, R<sup>2</sup> znamená nižší alkylový zvyšok s 1 až 5 atómami uhlíka

z 2-alkylamino-4-dichlór-s-triazínu všeobecného vzorca III



v ktorom

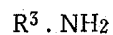
$R^1$  má už uvedený význam  
v prostredí rozpúšťadla a/alebo riedidla vy-  
značujúci sa tým, že každý mól 2-alkylamí-  
no-4,6-dichlór-s-triazínu všeobecného vzorca  
III sa nechá zreagovať najskôr s 0,01 až 0,99  
mólmi sodnej soli alkántiolu všeobecného  
vzorca IV



(IV)

v ktorom

$R^2$  má už uvedený význam  
a potom s 1 móľom alkylamínu všeobecné-  
ho vzorca V



(V)

v ktorom

$R^3$  má už uvedený význam  
a s 1 móľom hydroxidu sodného.