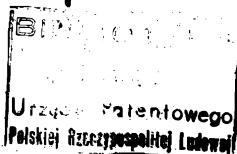




Cofd 55/50



# POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 48036

Kl. 12 p, 10  
Kl. internat. C 07 f

J. R. Geigy A. G.

Bazyleja, Szwajcaria

### Sposób wytwarzania nowych pochodnych triazyny o właściwościach chwastobójczych

Patent trwa od dnia 25 października 1961 r.

Pierwszeństwo: 2 listopada 1960 r. (Szwajcaria)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych pochodnych triazyny o wartościowych właściwościach chwastobójczych.

Dotychczas nie były znane 2,4 - dwuamino - sym - triazyny z co najmniej jedną podstawioną grupą aminową, posiadające grupę cyjanową jako trzeci podstawnik.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że atom chlorowca w 2 - chlorowco - 4,6 - dwuamino - sym - triazynie można zastąpić grupą cyjanową przez reakcję z cyjankiem metalu, zwłaszcza z KCN. Otrzymuje się nowe pochodne sym - triazyny o wzorze ogólnym 1, w którym  $R_1$  oznacza niskocząsteczkową resztę alkilową, alkoksylową lub alkilomerkaptoalkilową lub niskocząsteczkową resztę alkenylową, alkenyloksyalkilową lub alkenylomerkaptoalkilową.  $R_2$ ,  $R_3$  i  $R_4$  niezależnie od siebie oznaczają atomy wodoru lub reszty odpowiadające znaczeniu  $R_1$ .

Według wynalazku sposób wytwarzania no-

wych pochodnych sym - triazyny o wzorze ogólnym 1 polega na ogrzewaniu podstawionej 2 - chlorowco - 4,6 - dwuamino - sym - triazyny, o wzorze ogólnym 2, w którym  $Hal$  oznacza atom chlorowca, zwłaszcza chloru lub bromu,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  i  $R_4$  mają wyżej podane znaczenie, w obecności obojętnego organicznego rozpuszczalnika z co najmniej jednym równoważnikiem cyjanku metalu, przede wszystkim KCN lub cyjanku amonowego.

Zamiast cyjanku potasowego jako cyjanki metali można stosować także cyjanek sodowy ewentualnie cyjanek wapniowy i inne. Stosuje się przy tym równoważnik lub odpowiedni nadmiar cyjanku. Reakcję prowadzi się na gorąco, zwykle w temperaturze wrzenia obojętnego, organicznego rozpuszczalnika. Jako odpowiedni wysokowrzący obojętny organiczny rozpuszczalnik wchodzi w rachubę przede wszystkim dwumetyloformamid, można jednakże reakcję prowadzić również w e-

terze etylenoglikolodwuetylowym lub eterze dwuetylenoglikolodwuetylowym itd. Obojętne rozpuszczalniki można w trakcie reakcji w razie życzenia przynajmniej częściowo oddestylować. Zwykle reakcja jest zakończona po 6 – 12-sto godzinnym ogrzewaniu pod chłodnicą zwrotną.

Najczęściej stosowanymi produktami wyjściowymi o wzorze ogólnym 2 są znane związki, które również posiadają właściwości chwasłobójcze. Co się tyczy jeszcze nieznanymi produktami wyjściowymi to można je znanymi metodami wytwarzać łatwo np. z chlorku cyjanuru lub bromku cyjanuru przez reakcję z 2 molami odpowiedniej aminy.

Odpowiednimi produktami wyjściowymi o wzorze ogólnym 2 są np. następujące związki: 2-chloro-4-amino-6 - etyloamino-sym-triazyna, 2-chloro - 4-amino-6-izopropylamino- sym-triazyna, 2-chloro- i 2-bromo-4,6-bis - (etyloamino) - sym - triazyna, 2-chloro - i 2-bromo-4-metyloamino-6-izopropylamino - sym-triazyna, 2-chloro - i 2-bromo-4-etyloamino-6-izopropylamino -sym-triazyna, 2-chloro- i 2-bromo-4,6-bis- (izopropylamino) - sym-triazyna, 2-chloro - i 2-bromo-4-dwuetyloamino-6-izopropylamino-sym - triazyna, 2-chloro- i 2-bromo-4,6-bis-(dwuetyloamino) - sym-triazyna, 2-chloro- i 2-bromo-4-dwuetyloamino-6-etyloamino-sym-triazyna, 2-chloro- i 2-bromo-4- n - propylamino -6-izopropylamino-sym-triazyna, 2-chloro - lub 2-bromo-4-etyloamino-6-alliloamino -sym-triazyna, 2-chloro- i 2-bromo-4-izopropylamino - 6 - alliloamino-sym-triazyna, 2-chloro- i 2-bromo-4,6-bis- (alliloamino) -sym-triazyna, 2-chloro-4-etyloamino-6-( $\gamma$ -metoksypropylamino)-sym-triazyna, 2-chloro- 4 -izopropylamino-6-( $\gamma$ - metoksypropylamino)-sym-triazyna, 2-chloro-4-etyloamino-6-( $\beta$ -metoksyetyloamino) - sym-triazyna, 2-chloro-4,6-bis-( $\gamma$ -metoksypropylamino) - sym-triazyna, 2-chloro - 4,6-bis-( $\beta$ -etoksyetyloamino)-sym-triazyna, 2-chloro-4 etyloamino-6-( $\beta$ - alliloksyetyloamino) - sym-triazyna, 2-chloro-4-izopropylamino-6-( $\beta$  - metylomerkaptoetyloamino)-sym-triazyna, 2-chloro-4-etyloamino -6-( $\beta$ -etylomerkaptoetylo - amino) -sym-triazyna, 2-chloro-4,6-bis - ( $\gamma$ -allilomerkaptopropylamino)-sym-triazyna itd. Zamiast 2-chloro - i 2-bromo- związków można także stosować jako produkty wyjściowe odpowiednie 2-fluoro-4,6-dwuamino-sym-triazyny.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej sposób wytwarzania według wynalazku no-

wych związków. Części oznaczają części wagowe, które mają się do części objętościowych tak jak g do cm<sup>3</sup>. Temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 20 części 2 - chloro - 4,6-bis - (etyloamino) - sym - triazyny ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną z 10 częściami cyjanku potasu w 200 częściach objętościowych dwumetyloformamidu w ciągu 6 godzin. Następnie wylewa się mieszaninę reakcyjną do dużej ilości wody i przesącza wytrącony surowy produkt. Po dwukrotnej krystalizacji w absolutnym etanolu, a na końcu w estrze etylowym kwasu octowego otrzymuje się czystą 2 - cyjano -4,6 - bis - (etyloamino) - sym - triazynę topniejącą w temperaturze 212 – 214°.

Wychodząc z 24,5 części 2 - bromy - 4,6 - bis - (etyloamino) - sym - triazyny i 10 części cyjanku potasu i postępując na ogół jak wyżej, otrzymuje się również topniejącą w temperaturze 212 – 214° 2 - cyjano - 4,6 - bis - (etyloamino) - sym - triazynę.

Przykład II. 24,5 części 2 - chloro - 4 - dwuetyloamino - 6 - izopropylamino - sym - triazyny ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin z 10 częściami cyjanku potasowego w 200 częściach objętościowych dwumetyloformamidu.

Następnie mieszaninę reakcyjną wylewa się do wody, oddziela warstwę olejową w rozdzielacz, rozpuszcza w eterze, przemywa wodą, suszy i destyluje po odparowaniu eteru, dwukrotnie w wysokiej próżni, Kp<sub>0,1</sub> 117 – 118°.

Otrzymana 2 - cyjano - 4 - dwuetyloamino-6 - izopropylamino - sym - triazyna krzepnie w odbieralniku i topnieje w temperaturze 48–52°.

Przykład III. 20 części 2 - chloro - 4 - metyloamino - 6 - izopropylamino - sym - triazyny wprowadza się w reakcję z 10 częściami KCN w 200 częściach objętościowych dwumetyloformamidu jak w przykładzie I i przerabia. Po przekrystalizowaniu z etanolu i metylcykloheksanu, otrzymuje się czystą 2 - cyjano - 4 metyloamino - 6 - izopropylamino - sym - triazynę topniejącą w temperaturze 131,5 – 134°.

Przykład IV. 21,5 części 2 - chloro - 4 - etyloamino - 6 - izopropylamino - sym - triazyny wprowadza się w reakcję i postępuje dalej jak w przykładzie I, z 10 częściami KCN w 200 częściach objętościowych

dwumetyloformamidu. Otrzymana po przekryształizowaniu z etanolu, a następnie z metylocykloheksanu, 2 - cyjano - 4 - etyloamino - 6 - izopropiłoamino - sym - triazyna topnieje w temperaturze 142 - 144°.

Przykład V. Analogicznie jak w przykładzie I otrzymuje się z 23 części 2 - chloro - 4,6 bis - (izopropiłoamino) - sym - triazyny, po przekryształizowaniu z metylocykloheksanu, a następnie z heksanu czystą 2 - cyjano - 4,6 - bis - (izopropiłoamino) - sym - triazynę, o temperaturze topnienia 164 - 165°.

Przykład VI. Z 23 części 2 - chloro - 4 - n - propiłoamino - 6 - izopropiłoamino - sym - triazyny otrzymuje się analogicznie jak w przykładzie I 2 - cyjano - 4 - n - propiłoamino - 6 - izopropiłoamino - sym - triazynę, która po przekryształizowaniu w cykloheksanie topnieje w temperaturze 131 - 133°.

Przykład VII. 77 części 2 - chloro - 4,6 - bis - (dwuetyloamino) - sym - triazyny ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną z 30 częściami KCN i 500 częściami objętościowymi dwumetyloformamidu w ciągu 12 godzin, po czym rozpuszczalnik w znacznej części odparowuje się w próżni. Pozostałość rozpuszcza się w benzenie i przemawia wodą. Po odparowaniu benzenu surowy produkt destyluje się w wysokiej próżni. K<sub>po,35</sub> - 126 - 134°. Produkt zestala się w odbieralniku po czym przekryształizowuje się z alkoholu. Czysta 2 - cyjano - 4,6 - bis - (dwuetyloamino) - sym - triazyna topnieje w temperaturze 63 - 66°.

W analogiczny sposób jak w poprzednich przykładach otrzymuje się następujące związki o wzorze 1:

2 - cyjano - 4 - alliloamino - 6 - izopropiłoamino - sym - triazynę, o temperaturze topnienia 124 - 126°,

2 - cyjano - 4 - izopropiłoamino - 6 (γ - metoksypropiłoamino) - sym - triazynę o temperaturze topnienia 100 - 102°,

2 - cyjano - 4,6 - bis - (β - etoksyetyloamino) - sym - triazynę o temperaturze topnienia 97 - 99°,

2 - cyjano - 4 - amino - 6 - dwuetyloamino - sym - triazynę,

2 - cyjanano - 4 - izopropiłoamino - 6 - β - metoksyetyloamino - sym - triazynę,

2 - cyjano - 4 - etyloamino - 6 - β - etoksyetyloamino - sym - triazynę,

2 - cyjano - 4 - etyloamino - 6 - γ - metylomerkaptopropiłoamino - sym - triazynę,

2 - cyjano - 4 - izopropiłoamino - 6 - γ - alliloksypropiłoamino - sym - triazynę,

2 - cyjano - 4 - izopropiłoamino - 6 - γ - allilomerkaptopropiłoamino - sym - triazynę,

2 - cyjano - 4 - izopropiłoamino - 6 - γ - metylomerkaptopropiłoamino - sym - triazynę,

2 - cyjano - 4 - etyloamino - 6 - γ - alliloksypropiłoamino - sym - triazynę.

Zarówno wyżej wymienione jak i inne związki o wzorze ogólnym 1, są odpowiednie do stosowania jako substancje czynne w środkach do zwalczania chwastów oraz do selektywnego hamowania wzrostu i wyniszczania chwastów w roślinach uprawnych jak również do całkowitego wyniszczenia i zahamowania niepożądanego wzrostu roślin. Pod nazwą chwastów rozumie się tu również niepożądane, poprzednio hodowane rośliny uprawne.

Wyżej zdefiniowane związki nadają się także jako substancje czynne do wykorzystywania innego hamującego wpływu na wzrost roślin zwłaszcza do odliściania np. roślin bawełny, przyspieszania dojrzewania przez przedwczesne wysuszenie, np. roślin kartofli, zmniejszenia ilości zawiązków owocowych, przedłużenia okresu zbiorów i zdolności do przechowywania.

Środki do zwalczania chwastów mogą występować w postaci roztworów, emulsji, zawiesin, środków do rozpylania lub granulek. Postać stosowania zależna jest od celu zastosowania. Jednakże wszystkie postacie stosowania muszą odznaczać się znacznym rozdrobnieniem substancji czynnej, szczególnie przy stosowaniu do całkowitego zniszczenia wzrostu roślin, do przedwczesnego wysuszenia, jak i odliściania. Można zwiększyć działanie tych środków przez dodanie fitotoksycznych nośników np. wysokowrzających frakcji oleju mineralnego. Selektowność hamowania wzrostu roślin przez dodanie obojętnych wobec roślin nośników np. przy selektywnym zwalczaniu chwastów, na ogół wyraźniej występuje. Do wytwarzania roztworów wchodzi w grę zwłaszcza wysokowrzające ciecz organiczne, jak frakcje oleju mineralnego, oleje ze smoły węglowej, oraz oleje roślinne i zwierzęce. W celu ułatwienia rozpuszczania się substancji czynnej w tych cieczach można ewentualnie dodawać małe ilości

cięższych organicznych, o większej zdolności rozpuszczania i zwykle niższej temperaturze wrzenia, to znaczy rozpuszczalniki takie jak alkohole np. etanol lub izopropanol, ketony, np. aceton, butanon lub cykloheksanon, dwuacetonalkohol, cykliczne węglowodory np. benzen, toluen, lub ksylen, chlorowane węglowodory np. czterochloroetan lub chlorek etylenu lub mieszaniny wyżej wymienionych produktów. Wodne postaci występują przede wszystkim jako emulsje i zawiesiny. Produkty same lub w jednym z wyżej wymienionych rozpuszczalników homogenizuje się korzystnie za pomocą czynników emulgujących lub dyspergujących w wodzie. Jako kationowe — czynne środki emulgujące lub dyspergujące można wymienić przykładowo czwartorzędowe związki amoniowe, a jako anionowo — czynne mydło, szare mydło, sole alkaliczne alifatycznych o długich łańcuchach monoestrów kwasu siarkowego, alifatyczno-aromatycznych kwasów sulfonowych lub kwasu alkoksyoctowego o długim łańcuchu, a jako nieczynne jonowe środki emulgujące — eter polietyleno-glikolowego alkoholi tłuszczowych lub alkilofenoli i produkty polikondensacji tlenku etylenu. Można również wytwarzać składające się z substancji czynnej emulgatora lub dyspergatora i ewentualnie rozpuszczalnika ciekłe lub w postaci pasty koncentraty, które można następnie rozcieńczać wodą. Środki do posypywania i rozpylania, przy czym te ostatnie obejmują również środki granulowane, można wytwarzać przez zmieszanie lub zmielenie razem substancji czynnej ze stałymi nośnikami. Jako takie wchodzi w rachubę talk, ziemia okrzemkowa, kaolina, bentonit, węglan wapnia, fosforan trójwapniowy, piasek, a także mąka drzewna, mąka korkowa i inne produkty pochodzenia roślinnego. Można różnie substancje te powlekać na nośnikach za pomocą ciekłych rozpuszczalników. Przez dodanie środków zwilżających np. wyżej wymienionych emulgatorów i koloidów ochronnych np. ługów sulfitowych, można preparaty w postaci proszku lub pasty przeprowadzać w preparaty tworzące w wodzie zawiesiny i stosować następnie do opryskiwania.

Różne postaci stosowania można w znany sposób przez dodanie substancji, które polepszają lub zmniejszają zdolność do rozdrobnienia i przenikania w glebę w zależności od głębokości korzeni zwalczanych chwastów korzystnie dostosować do właściwego celu.

Można również biologiczne działanie rozsze-

żyć przez dodanie substancji o właściwościach bakterio- lub grzybobójczych, np. dla osiągnięcia ogólnej sterylizacji gleby lub selektywnego zwalczania chwastów w celu ochrony roślin uprawnych przed innymi szkodliwymi organizmami. Pożądane są również substancje, które wpływają na wzrost roślin jak np. 3-amino-1,2,4-triazol, które przyspieszają wystąpienia działania lub jak np. sole kwasu  $\alpha$ ,  $\alpha$ -dwuchloropropionowego służące do rozszerzenia działania chwastobójczego. Ekonomiczne znaczenie ma łączenie z nawozami zwiększające jednocześnie odporność chronionych roślin uprawnych.

Następujące przykłady wyjaśniają typowe postaci stosowania.

Przykład VIII. 10 części substancji czynnej np. opisanej w przykładzie I lub V i 90 części talku miele się w młynie kulowym, w dezintegratorze lub innym odpowiednim młynie. Otrzymana mieszanina w stanie maksymalnego rozdrobnienia służy do opylania.

Przykład IX. 20 części substancji czynnej np. z przykładu II lub VII rozpuszcza się w mieszaninie 48 części dwuacetonalkoholu, 16 części ksylenu i 16 części bezwodnego, wysokocząsteczkowego produktu kondensacji tlenku etylenu z wyższymi kwasami tłuszczowymi. Ten koncentrat można rozcieńczać wodą i otrzymać emulsję o żądanym stężeniu.

Przykład X. 50–80 części substancji czynnej np. z przykładu I lub V miesza się z 2–5 częściami środka zwilżającego np. estru kwasu siarkowego z eterem alkilopoliglikolowym, 1–5 częściami kaloidu ochronnego np. ługu sulfitowego i 14–44 częściami obojętnego stałego nośnika np. kaoliny, bentonitu, kredy lub ziemi okrzemkowej, po czym miele drobno w odpowiednim młynie. Otrzymany zwilżający się proszek można mieszać z wodą i otrzymując bardzo trwałe zawiesiny.

Przykład XI. 10 części substancji czynnej z przykładu III lub VII rozpuszcza się w 60–80 częściach wysokowrzącej cieczy np. oleju ze smoły z węgla, oleju Diesla lub oleju wrzecionowego, do której dodaje się 30–10 części ksylenu.

Przykład XII. 5–10 części substancji czynnej z przykładu IV miesza się z 95–90 częściami węglanu wapnia (= zmielony kamień wapienny) i miele. Produkt może być stosowany jako proszek do posypywania.

Przykład XIII. 95 części ziarnistego nośnika np. piasku lub węglanu wapnia zwilża się

1-5 częściami wody, izopropanolu lub glikolu polietylenowego i miesza z 5 częściami substancji czynnej z przykładu I lub VI. Powyższą mieszaninę lub mieszaninę bogatszą w substancję czynną np. składającą się z 10 części substancji czynnej i 90 części węglanu wapnia można mieszać z wielokrotną ilością np. 100-900 częściami ewentualnie rozpuszczalnych w wodzie nawozów sztucznych np. z siarczanem amonowym lub mocznikiem.

Przykład XIV. 50 części substancji czynnej np. z przykładu II lub VII dodaje się do 45 części ksylenu po czym dodaje się 5 części mieszaniny produktu kondensacji tlenku polietylenu i ługu posulfidowego. Otrzymuje się koncentrat służący do sporządzania emulsji, który emulguje się w wodzie w dowolnym stosunku.

Przy selektywnym zwalczaniu chwastów potrzebne na hektar ilości substancji czynnej zależne są od wrażliwości chwastów, odporności roślin uprawnych, okresu stosowania, warunków klimatycznych i gleby i wynoszą 0,25-10 kg/hektar, podczas gdy dla całkowitego zapobieżenia wzrostu roślin stosuje się na ogół 5-20 kg. W szczególnych przypadkach można te ilości przekraczać.

W celu zbadania działania hamującego wzrost roślin przeprowadzono następujące próby:

- 1) Miseczki do posiewu napełniono ziemią i zasiano nasienie rajgrasu. Natychmiast po zasianiu spryskano powierzchnię misek 1 g 2 - cyjano - 4 - metyloamino - 6 - izopropyloamino - sym - triazyny w 100 cm<sup>3</sup> wody na 1 m<sup>2</sup>. Kiełki rozwijały się najpierw normalnie ale po 20 dniach wszystkie rośliny obumarły.

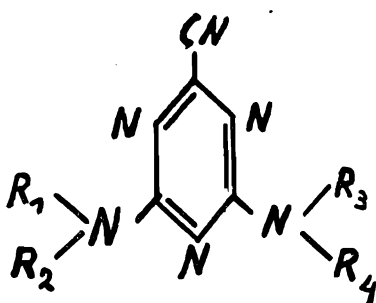
- 2) Młode rośliny bawełny o 4-6 liściach posypano środkiem do posypywania składającym się z 10% 2-cyjano-4,6-bis-(etyloamino)-sym-triazyny i 90% talku. Po 10 dniach rośliny były całkowicie odliścione.
- 3) Rośliny gorczycy o 15-20 cm wysokości, opryskano 0,5%-ową wodną zawiesiną 2-cyjano-4-izopropyloamino - 6-dwuetiloamino-sym - triazyny. Po 7 dniach liście rośliny były całkowicie spalone i wysuszone.

#### Zastrzeżenia patentowe

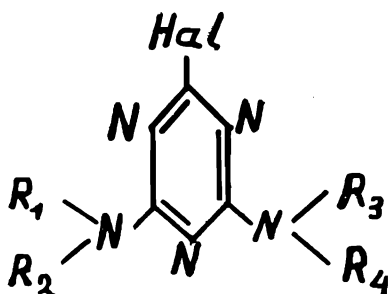
1. Sposób wytwarzania nowych pochodnych triazyny o właściwościach chwastobójczych, o wzorze ogólnym 1 w którym  $R_1$  oznacza niskocząsteczkową resztę alkilową, alkoksylalkilową lub alkilomerkaptoalkilową lub niskocząsteczkową resztę alkenylową, alkenylooksyalkilową lub alkenylomerkaptoalkilową a  $R_2$  i  $R_3$  i  $R_4$  niezależnie od siebie oznaczają atomy wodoru albo reszty odpowiadające znaczeniu  $R_1$ , znamieny tym, że podstawioną 2 - chlorowco - 4,6 - dwuamino - sym - triazynę, o wzorze ogólnym 2, w którym  $Hal$  oznacza atom chlorowca, zwłaszcza chlor lub brom a  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  i  $R_4$  mają wyżej podane znaczenie ogrzewa się w obecności obojętnego organicznego rozpuszczalnika z co najmniej jednym równoważnikiem cyjanku metalu, przede wszystkim KCN lub cyjanku amonowego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że reakcję prowadzi się w dwumetyloformamidzie, w temperaturze jego wrzenia.

J. R. Geigy A. G.

Pełnomocnik: adwokat Gustaw Lauter



wzór 1



wzór 2