

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

88722

Opis patentowy  
przedrukowano ze względu  
na zauważone błędy

MKP C07d 55/20

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

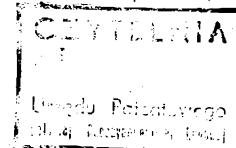
Zgłoszono: 09.04.74 (P.170232)

Pierwszeństwo: 09.04.73 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

Int. Cl.<sup>2</sup>  
C07D 251/00



Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Nóvényvédelmi Kutató Intezét, Budapest  
(Węgry); Nitrokémia Ipartelep, Füzfőgyártelep  
(Węgry)

## Sposób wytwarzania podstawionych 2-chloro-4-alkiloamino-6-cy- janoalkiloamino-1,3,5-triazyn

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania podstawionych 2-chloro-4-alkiloamino-6-cyanoalkiloamino-1,3,5-triazyn o ogólnym wzorze 1 w którym  $R_1$  oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1—3 atomach węgla a  $R_2$ ,  $R_3$  i  $R_4$  niezależnie od siebie, każde oznacza grupę alkilową o 1—3 atomach węgla.

Wytwarzane sposobem według wynalazku związki o ogólnym wzorze 1 są znane. 2-chloro-4,6-dwu-alkiloamino-1,3,5-triazyny zawierające jeden boczny łańcuch 1-cyanoalkiloaminy były opisane (Acta Agron. Acad. Sci. Hung. 11, 173—182/1961). Stwierdzono, że w wyniku wprowadzenia grupy cyjanowej, można zlikwidować odporność 2-chloro-4,6-dwu-alkiloamino-1,3,5-triazyny utrzymującą się w glebie w ciągu 2—3 lat, niezwykle szkodliwą dla gospodarstw rolnych pracujących z płodzinami.

Chwastobójczo czynne pochodne triazyn z grupą cyanoalkiloaminową w łańcuchu bocznym ulegają całkowitej degradacji w okresie hodowli wysianych roślin, np. kukurydzy i nie występują już więcej w glebie i dlatego nie wykazują żadnego działania fitotoksycznego na następny wysiew.

Pośród triazyn zawierających w łańcuchu bocznym grupę cyanoalkiloaminową największe znaczenie praktyczne mają te związki w których atom azotu grupy aminowej związany jest z III-rzędowym atomem węgla.

2

Związki te wytwarza się w znany sposób, przez poddanie reakcji chlorku cyjanuru z aminonitrylem, w obecności akceptora kwasu, i następnie poddanie reakcji otrzymanego produktu zawierającego grupę cyanoalkiloaminową, z grupą alkilo- lub dwualkiloaminową w obecności akceptora kwasu.

Wadą tej metody jest stosowanie jako produktu wyjściowego trudno dostępnego 1-aminonitrylu.

1-aminoizobutyronitryl stosowany do wytwarzania 2-chloro-4-alkiloamino-6-(1-cyano-1-metyloetyloamino)-1,3,5-triazyny można np. otrzymać przez traktowanie suchym amoniakiem acetocyjanohydryny wytworzonej z acetonu i cyjanowodoru.

Acetocyjanohydrynę można wytworzyć (Organic Syntheses Coll. Vol II.7) przez wprowadzenie 40% kwasu siarkowego do chłodzonej mieszaniny wodnego roztworu cyjanku sodu i acetonu, oddzielnie organicznej fazy składającej się z acetocyjanohydryny, odsączenie wytrąconego wodorosiarczanu sodu i przemycie go acetonem, połączenie acetonowych roztworów z wodą, ekstrahowanie jej eterem, połączenie ekstraktów eterowych z oddzielną acetonocyjanohydryną, wysuszenie, oddestylowanie eteru i acetonu i poddanie destylacji próżniowej otrzymanej pozostałości. Wydajność wynosi 77—78%.

Według (Organic Syntheses Coll. Vol. III, 324) acetocyjanohydrynę można wytworzyć przez kolejne wprowadzenie do chłodzonego roztworu wodnego wodorosiarczyny sodu, acetonu a następnie wodnego roztworu cyjanku sodu, oddzielenie górnej fazy

siarczanem sodu. Wydajność tej reakcji wynosi 70%. Według J. prakt. Chem. 2 140, 308 (1964) acetylanohydrynę przeprowadza się w 1-aminoizobutyronitryl w ten sposób, że acetylanohydrynę najpierw wysyca się, suchym gazowym amoniakiem, po czym otrzymany aminonitryl ekstrahuje się eterem, suszy i destyluje pod obniżonym ciśnieniem. Wydajność tej reakcji wynosi 64%, co w przeliczeniu na związki wyjściowe jak aceton i cyjanek sodu odpowiada wydajności 45–50%.

Według (Organic Syntheses Coll. Vol. II, 29–30), 1-aminoizobutyronitryl można wytworzyć bezpośrednio z acetonu, przez wprowadzenie mieszaniny acetonu-eterowej do wodnego roztworu chlorku amonu i następnie zadanie, mieszaniny chłodzonej do temperatury poniżej 10°C, wodnym roztworem cyjanku sodu. Otrzymany eterowy roztwór acetylanohydryny oddziela się, fazę wodną ekstrahuje eterem, eter oddestylowuje, pozostałość rozpuszcza w metanolu, roztwór wysyca suchym, gazowym amoniakiem i pozostawia na okres 2–3 dni, po czym usuwa nadmiar amoniaku strumieniem powietrza i oddestylowuje metanol.

Opisane sposoby są kłopotliwe i dają słabe wydajności. Dalszą wadę stanowi to, że 1-aminonitryle są związkami bardzo wrażliwymi na wilgoć i ulegającymi łatwo rozpadowi, tak że należy je magazynować i stosować w stanie suchym, możliwie jak najszybciej używając do reakcji. Celem wynalazku było wyeliminowanie wyżej wymienionych wad, przy czym nieoczekiwanie stwierdzono, że można wytworzyć 1,3,5-triazyny zawierające w łańcuchu bocznym grupę 1-cyjanoalkiloaminową jeśli jako produkt wyjściowy stosuje się nie odpowiedni 1-aminonitryl ale cyjanek alkaliczny, sól amoniową i odpowiednie ketony lub ketocyjanohydryny i sole amoniowe i otrzymany w mieszaninie poreakcyjnej 1-aminonitryl poddaje się reakcji in situ, bez wyodrębniania, z chlorkiem cyjanuru.

Zaskakujący jest fakt, że w sposobie według wynalazku reakcję prowadzi się w takich warunkach w których 1-aminonitryl nie tworzy się w dostatecznej ilości, np. w znanym sposobie powstaje najpierw cyjanohydryna, jako efekt reakcji chlorku amonu, cyjanku sodu i acetonu, która w wyniku wysycenia gazowym amoniakiem może być przekształcona w 1-aminoizobutyronitryl. W sposobie według wynalazku natomiast, w takich warunkach reakcji, które są w zasadzie identyczne z opisanymi, bezpośrednio otrzymuje się 1-aminoizobutyronitryl bez stosowania gazowego amoniaku. Ten nieoczekiwany efekt prawdopodobnie spowodowany jest tym, że w układzie ketocyjanohydryna, aminonitryl, amoniak i woda, a zwłaszcza w układzie zawierającym ketocyjanohydrynę ustala się stan równowagi przedstawiony schematycznie na rysunku, przesuwający się w kierunku tworzenia się aminonitrylu, tj. w kierunku na prawo w miarę jak zostaje zużywany aminonitryl, w wyniku reakcji z chlorkiem cyjanuru.

Sposób według wynalazku umożliwia wyeliminowanie wszystkich wyżej wymienionych wad wszystkich dotychczas znanych sposobów, zmniejszenie ilości etapów reakcji, jak i skrócenie okresu czasu potrzebnego do przeprowadzenia reakcji.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku chlorek cyjanuru rozpuszcza się w odpowiednim ketonie i do otrzymanego roztworu, chłodząc, dodaje się wodny roztwór zawierający cyjanek alkaliczny i sól amoniową. Cyjanek amonu, tworzący się w wodnym roztworze reaguje z ketonem spełniającym zarówno rolę rozpuszczalnika jak i związku wyjściowego, a powstający w tej reakcji 1-aminonitryl reaguje przy ciągłym dodawaniu akceptora kwasu, z chlorkiem cyjanuru tworząc 2,4-dwuchloro-6-(1-cyjanoalkiloamino)-1,3,5-triazynę. Produkt reakcji można przeprowadzić w znany sposób przez dodanie do niego alkiloaminy i akceptora kwasowego w żądaną 2-chloro-4-alkiloamino-6-(1-cyjanoalkiloamino)-1,3,5-triazynę.

Sposób według wynalazku można prowadzić również przy oddzielnym dodawaniu roztworów soli amoniowej i alkalicznego cyjanku do roztworu chlorku cyjanuru. Rozpuszczony cyjanek metalu alkalicznego można również poddać reakcji z odpowiednim ketonem i rozpuszczoną solą amoniową i do otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej dodaje się chlorek cyjanuru rozpuszczony w ketonie.

W sposobie według wynalazku oddziela się wodny roztwór zawierający produkt końcowy. Takie postępowanie umożliwia bezpośrednie zużycie ketonowego roztworu substancji czynnej, tj. bez jej wyodrębniania, do wytwarzania preparatów chwastobójczych (np. koncentratu emulsyjnego).

W sposobie według wynalazku reakcję można również przeprowadzić bez użycia wydajnego nadmiaru ketonu, jako rozpuszczalnika. Jednak wówczas wydajność reakcji jest o wiele mniejsza. Jeśli przy wytwarzaniu 2-chloro-4-etyloamino-6-(1-cyjano-1-metyloetyloamino)-1,3,5-triazyny prowadzi się reakcję z wodną zawiesiną chlorku cyjanuru w obecności odpowiedniej ilości acetonu, zamiast w roztworze acetonowym chlorku cyjanuru, to wydajność reakcji wynosi tylko 48% zamiast 86%.

Wytworzone sposobem według wynalazku podstawione 2-chloro-4-alkiloamino-6-cyjanoalkiloamino-1,3,5-triazyny o wzorze podanym na rysunku, można przetwarzać w znany sposób w preparaty chwastobójcze. Do wytwarzania tych preparatów stosuje się ogólnie znane nośniki i substancje pomocnicze. Spośród takich preparatów szczególnie korzystne są preparaty ciekłe a zwłaszcza koncentraty emulsyjne, ponieważ dla ich wytwarzania nie potrzeba wyodrębniać substancji czynnej wytwarzanej sposobem według wynalazku, z mieszaniny poreakcyjnej, np. można wytworzyć koncentrat o następującym składzie: Substancję czynną można stosować w postaci najrozmaitszych chwastobójczych preparatów, np. koncentratu o następującym składzie:

20% wagowych nitrylu kwasu 2-(1-chloro-6-etyloamino-5-triazyn-2-ylamino)-2-propionowego; 35% wagowych N-metylopirolidonu-2, 40% wagowych ksylenu i 5% wagowych mieszaniny soli wapniowej kwasu dodecylobenzenowego; produktu kondensacji nonylofenolu z tlenkiem etylenu. Koncentrat ten można stosować bezpośrednio po rozcieńczeniu wodą.

Substancję czynną można również wytwarzać w postaci powierzchniowo-czynnego proszku do sprys-

kiwania, przy czym zawartość substancji czynnej może być podwyższona do 80% wagowych. Proszki do rozsiewania jako środek powierzchniowo-czynny zawierają sól sodową kwasu lignino-sulfonowego i oleinometylotaurynian sodu i można je rozcieńczać syntetycznym żelem krzemionkowym lub kaolinem.

**Przykład I.** Wytwarzanie 2-chloro-4-etyloamino-6-(1-cyjano-1-metyloetyloamino)-1,3,5-triazyny.

18,4 g (0,1 mola) chlorku cyjanuru rozpuszczono w 180 ml acetonu ochłodzonego do temperatury poniżej 5°C, po czym do roztworu dodano przy mieszaniu i chłodzeniu 4,9 g (0,1 mola) cyjanku sodu i 4,8 g (0,11 mola) chlorku amonu w 28 ml wody, a następnie mieszając i chłodząc wprowadzono 4 g (0,1 mola) wodorotlenku sodu w postaci 10% roztworu wodnego, w ten sposób aby temperatura mieszaniny reakcyjnej utrzymywała się w zakresie od 0 do 5°C. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się jeszcze w ciągu 0,5 godziny w temperaturze poniżej 5°C, a następnie bez chłodzenia miesza się jeszcze w ciągu 1 godziny. W tym czasie kontroluje się wartość pH mieszaniny reakcyjnej i jeśli potrzeba, za pomocą dodawania 10% roztworu wodnego wodorotlenku sodu utrzymuje pH w granicach 7–8.

Dla powyższego celu konieczne jest zazwyczaj użycie 6–8 g 10% roztworu wodorotlenku sodu. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 4,95 g (0,11 mola) etyloaminy w postaci 70% roztworu wodnego i 4,4 g (0,11 mola) wodorotlenku sodu w postaci 10% roztworu wodnego, przy czym, chłodząc utrzymuje się temperaturę poniżej 35°C. Mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze w ciągu 1 godziny bez chłodzenia i następnie, mieszając, oddestylowuje się aceton w temperaturze 55–65°C, po czym mieszaninę poreakcyjną oziębia się, stały produkt odsącza, przemywa wodą i suszy. Otrzymuje się 19 g (78%) białego związku o temperaturze topnienia 163–164°C.

**Przykład II.** Wytwarzanie 2-chloro-4-etyloamino-6-(1-cyjano-1-metyloetyloamino)-1,3,5-triazyny.

4,9 g (0,1 mola) cyjanku sodu i 1,4 g (0,1 mola) chlorku amonu rozpuszczono w 15 ml wody i do roztworu w temperaturze poniżej 20°C wkroplono 60 ml acetonu. Mieszaninę mieszało w ciągu 2 godzin. 18,4 g (0,1 mola) chlorku cyjanuru rozpuszczono w 180 ml acetonu oziębionego do temperatury poniżej 5°C i otrzymany roztwór dodano przy mieszaniu w temperaturze poniżej 5°C do stale mieszanego, poprzednio przygotowanego, roztworu złożonego z dwóch faz. Mieszaninę reakcyjną zadano 4 g (0,1 mola) wodorotlenku sodu w postaci 10% roztworu wodnego, po czym mieszało w ciągu 0,5 godziny w temperaturze poniżej 5°C i bez oziębiania w ciągu 1 godziny. Następnie dodano 4,95 g (0,11 mola) etyloaminy w postaci 70% roztworu wodnego i 4,4 g (0,11 mola) wodorotlenku sodu w postaci roztworu wodnego, przy czym mieszaninę za pomocą chłodzenia utrzymywano w temperaturze poniżej 35°C.

Mieszaninę reakcyjną mieszało jeszcze w ciągu 1 godziny po czym dodano 140 ml wody. Aceton oddestylowano albo w temperaturze 50–60°C pod ciśnieniem atmosferycznym lub w temperaturze pokojowej pod obniżonym ciśnieniem. Pozostałość

oziębiono, stały produkt wydzielono, przemyto wodą i w końcu wysuszono. Otrzymano 21 g (86%) białego związku o temperaturze topnienia 163–164°C.

Surowy produkt przekrystalizowano z mieszaniny 5 acetonu i wody w proporcji jak 1 : 2, co podniosło temperaturę topnienia związku do 166°C.

**Analiza:**

Obliczono: % C 45,2; % H 5,45; % Cl 14,75; % N 34,90;

10 Znaleziono: % C 45,2; % H 5,59; % Cl 14,53; % N 35,10.

NMR:  $\Sigma$  CH<sub>2</sub>(etyl), triplet ( $J = 7,5$  Hz): 1,25 ppm; (3H),  $\delta$  CH<sub>3</sub>(i-pr), singlet: 1,85 ppm; (6H),  $\delta$  CH<sub>2</sub>: 3,55 ppm; (2H),  $\delta$  NH: 3,08 i 7,2 ppm.

15 **Przykład III.** Wytwarzanie 2-chloro-4-etyloamino-6-(1-cyjano-1-metyloetyloamino)-1,3,5-triazyny w postaci acetonowego roztworu.

Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie II ale z tą różnicą, że po przeprowadzeniu 20 reakcji oddziela się z dwufazowej mieszaniny reakcyjnej górną fazę zawierającą produkt reakcji, po czym acetonowy roztwór suszy się.

**Przykład IV.** Wytwarzanie 2-chloro-4-izopropioloamino-6-(1-cyjano-1-metyloetyloamino)-1,3,5-

25 -triazyny.

Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie II, ale z tą różnicą, że zamiast wodnego 30 roztworu etyloaminy stosuje się 6,2 g (0,105 mola) izopropioloaminy. Otrzymuje się 21,6 g (84% wydajności) żądanej triazyny o białoróżowym zabarwieniu. Po krystalizacji z mieszaniny aceton-woda w proporcji 4 : 6, temperatura topnienia wynosi 192–193°C.

**Analiza:**

35 Obliczono: % N 33,00; % Cl 13,95;

Znaleziono: % N 33,40, % Cl 13,77.

**Przykład V.** Wytwarzanie 2-chloro-4-dwumetylo-6-(1-cyjano-1-metyloetyloamino)-1,3,5-triazyny.

Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie II ale z tą różnicą, że zamiast etyloaminy 40 stosuje się 4,95 g (0,11 mola) dwumetyloaminy w postaci wodnego roztworu. Otrzymuje się 16,2 g (67% wydajności) białego produktu, który po krystalizacji z mieszaniny aceton-woda w proporcji 4 : 6, 45 topi się w temperaturze 123°C.

**Analiza:**

Obliczono: % N 35,80, % Cl 15,10;

Znaleziono: % N 35,11, % Cl 14,51.

50 **Przykład VI.** Wytwarzanie 2-chloro-4-etyloamino-6-(1-cyjano-1-metylopropyloamino)-1,3,5-triazyny. Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie II, ale z tą różnicą, że zamiast acetonu stosuje się identyczną ilość metyloetyloketonu.

Nadmiar ketonu usuwa się z mieszaniny reakcyjnej 55 pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się 23 g (90% wydajności) produktu, który po krystalizacji z mieszaniny aceton-woda, użytych w proporcji 4 : 6, topi się w temperaturze 142–144°C.

**Analiza:**

60 Obliczono: % N 33,00, % Cl 13,95;

Znaleziono: % N 33,37, % Cl 13,91.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania podstawionych 2-chloro-65 -4-alkioloamino-6-cyjanoalkioloamino-1,3,5-triazyn o

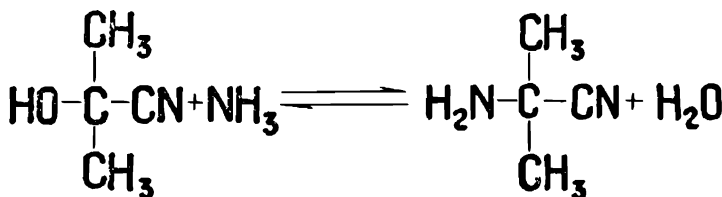
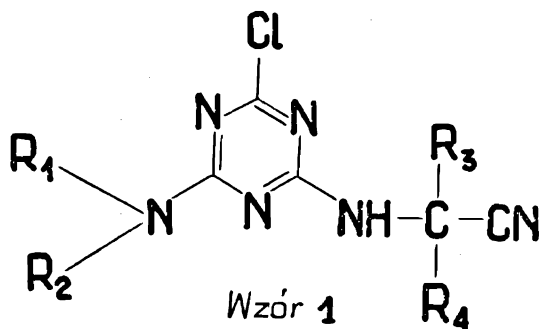
ogólnym wzorze 1, w którym  $R_1$  oznacza wodór lub grupę alkilową o 1—3 atomach węgla,  $R_2$ ,  $R_3$  i  $R_4$  niezależnie od siebie, każde oznacza grupę alkilową o 1—3 atomach węgla, **znamienny tym**, że w dowolnej kolejności poddaje się reakcji cyjanek metalu alkalicznego w roztworze wodnym i wodny roztwór soli amonowej lub ewentualnie wytworzony in situ cyjanek amonowy, w roztworze wodnym, z ketonem o ogólnym wzorze  $R_3-CO-R_4$ , w którym  $R_3$  i  $R_4$  mają wyżej podane znaczenie i chlorkiem cyjanuru, po czym mieszaninę poreakcyjną zobojętnia się zasadą w temperaturze niższej od  $5^\circ C$  i otrzymaną mieszaninę poddaje reakcji z aminą o ogólnym wzorze  $R_1 R_2 CN$ , w którym  $R_1$  i  $R_2$  mają wyżej podane znaczenie i z otrzymanego roztworu ewentualnie usuwa się nadmiar ketonu o ogólnym wzorze  $R_3-CO-R_4$  i wyodrębnia otrzymany związek.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytworzony in situ cyjanek amonowy w roztworze

wodnym poddaje się reakcji z ketonem o ogólnym wzorze  $R_3-CO-R_4$ , w którym  $R_3$  i  $R_4$  mają znaczenie podane w zastrz. 1 i bez wyodrębniania produktu reakcji, mieszaninę poreakcyjną traktuje roztworem chlorku cyjanuru w ketonie o ogólnym wzorze  $R_3-CO-R_4$ , w którym  $R_3$  i  $R_4$  mają znaczenie jak w 1 zastrz.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że keton o wzorze  $R_3-CO-R_4$ , w którym  $R_3$  i  $R_4$  mają znaczenie jak w 1 zastrz., stosuje się w nadmiarze jako rozpuszczalnik.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania 2-chloro-4-etyloamino-6-(1-cyjano-1-metyloetyloamino)-1,3,5-triazyny jako keton o wzorze  $R_3-CO-R_4$  stosuje się aceton, a jako aminę o ogólnym wzorze  $R_1 R_2-NH_2$  stosuje się etyloaminę, przy czym jako zasadę stanowiącą środek do zobojętniania i akceptor kwasu stosuje się wodny roztwór wodorotlenku sodu.



Schemat