



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.11.1970 (P. 144 351)

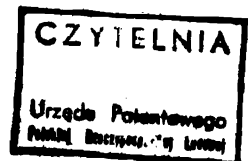
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1976

MKP C07d 55/12

Int. Cl² C07D 251/00



Twórcy wynalazku: Catharina Görög, Györgyi Bruckner, Béla Ráskay, Kalman Farkas, Erzsébet Grogga, Sandor Maros-völgyi, Zoltán Pintér, Gyula Szilágyi.

Uprawniony z patentu: Nehezevegyipari Kutató Intézet, Veszprém (Węgry), Eszaki Magyarországi Vegyiművek, Sajóbábony (Węgry)

Sposób wytwarzania nowych podstawionych ftalimido-1,3,5-triazyn

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych podstawionych ftalimido-1,3,5-triazyn o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym X i Y oznaczają jednakowe lub różne podstawniki, a mianowicie atomy chloru i/lub grupy alkoksylowe, alkilotio lub alkiloaminowe zawierające 1—4 atomów węgla i/lub grupy ftalimidowe.

Sposób wytwarzania podstawionych pochodnych amino-1,3,5-triazyny, jak również ich zastosowanie jako środków ochrony roślin są przedmiotem licznych patentów. W belgijskich opisach patentowych nr 620 373, 620 430, 620 431 i 620 374, jak również we francuskich opisach patentowych nr 1 329 307 i 1 343 955 opisuje się związki otrzymywane w wyniku reakcji rozmaitych pochodnych alkiloaminowych z kwasami monokarboksylowymi względnie ich zastosowanie jako środków do tępienia chwastów.

Opis patentowy Niemieckiej Republiki Demokratycznej nr 36295 Enrico Knüßli i współpracowników omawia również działanie rozmaitych pochodnych kwasu monokarboksylowego alkiloaminotriazyny regulujące wzrost roślin.

W opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1 030 751 R. M. Pfeiffer donosi o zastosowaniu soli wytworzonych z pochodnych 2,4-bis-alkiloamino-6-me-

2

tylomerkapto-1,3,5-triazyny i kwasu 2-metoksy-3,6-dwuchlorobenzoesowego jako środków do tępienia chwastów.

Jednakże pomimo licznych wyżej cytowanych 5 pozycji literaturowych pochodne kwasu monokarboksylowego związków triazynowych nie znalazły praktycznego zastosowania, to znaczy, że ich działanie niszczące chwasty nie jest zadowalające.

Nie były dotąd znane takie pochodne 1,3,5-triazyny, w których jeden lub więcej atomów węgla 10 w pierścieniu związane są z grupami ftalimidowymi, a więc są pochodnymi kwasów dwukarboksylowych. Sposobem według wynalazku wytworzono kilka nowych pochodnych triazyny, które niespodziewanie wykazują wyjątkowo silne i zarazem 15 selektywne działanie niszczące chwasty. Biologiczne działanie substancji według wynalazku stwierdzono za pomocą następujących czterokrotnie powtórzonych doświadczeń przeprowadzonych na 20 działkach o powierzchni 25 m² uprawianych hybrydowaną kukurydzą MV 40. Opryskiwanie następowało dwa dni po wysianiu. Wartości charakterystyczne dla działania biologicznego substancji otrzymanych sposobem według wynalazku stwierdzono w pięć dni po ostatniej bonitacji, a uzysk 25 plonów w dniu obłamania kaczana kukurydzy.

Tablica

Związek stanowiący substancję czynną	Dawko- wanie	Selektyw- ność	Pokrycie chwastami	Uzysk plo- nów kg/25m ²
2-Etyloamino-4-ftalimido-6-chloro-1,3,5-triazyna	3 kg/ha	100%	3%	15,00
2-Etyloamino-4-ftalimido-6-chloro-1,3,5-triazyna	5 kg/ha	100%	ø	16,60
2-Etyloamino-4-izopropylamino-6-chloro-1,3,5-triazyna (znany związek)	3 kg/ha	100%	6%	14,00
2-Etyloamino-4-izopropylamino-6-chloro-1,3,5-triazyna (znany związek)	5 kg/ha	100%	ø	14,80
K-64 (2-Etyloamino-4-izopropylamino-6-chloro-1,3,5-triazyna +				
2-Etyloamino-4-izopropylamino-6-metylmerkapto-1,3,5-triazyna +				
Sól sodowa kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego (znany związek)	7 kg/ha	100%	ø	12,10
Próba kontrolna (na chwasty)	—	—	100%	8,10

Jak wynika z danych w tablicy nowe podstawione pochodne ftalimido-triazyny o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku wytworzone sposobem według wynalazku wykazują selektywną aktywność fitotoksyczną i nadają się do zastosowania z bardzo dobrym wynikiem do niszczenia chwastów względnie jako substancja aktywna środków do zwalczania chwastów. 2-Etylo-4-ftalimido-6-chloro-1,3,5-triazyna wytworzona sposobem według wynalazku w bardzo małym stężeniu niszczy całkowicie chwasty nie uszkadzając nawet w najmniejszym stopniu kukurydzy, tak że wydajność jest większa niż z parceli, którą traktowano środkiem niszczącym chwasty zawierającym jako substancję aktywną 2-etyloamino-4-izopropylamino-6-chloro-1,3,5-triazynę, która dotychczas w praktyce okazywała się najbardziej skuteczna.

Sposobem według wynalazku związki odpowiadające wzorowi ogólnemu przedstawionemu na rysunku wytwarza się z chlorku cyjanurowego przez podstawienie jednego atomu chloru jedną grupą ftalimidową, przy czym z pozostałych atomów chloru jeden lub oba pozostawia się w cząsteczce lub wymienia na grupy ftalimidowe, alkoksylowe, alkilotio i alkiloaminowe.

Wymianę atomów chloru prowadzi się w następującej kolejności:

Chlorek cyjanurowy poddaje się najpierw reakcji z ftalimidem lub ze związkiem ftalimidu z metalem alkalicznym, korzystnie z ftalimidopotasem, i otrzymuje się w ten sposób najpierw, zależnie od stosunku składników reakcji, 2-ftalimido-4,6--dwu-

chloro-1,3,5-triazynę, 2,4-bis-ftalimido-6-chloro-1,3,5-triazynę lub 2,4,6-trójtalimido-1,3,5-triazynę.

Po wprowadzeniu grupy ftalimidowej wprowadza się ewentualnie grupę alkilaminową. Pochodną ftalimido-alkiloamino-trójfazyny wytwarza się przez reakcję pochodnej ftalimido-chloro-trójfazyny z odpowiednią alkiloaminą w obecności substancji wiążącej kwas.

W końcu wymienia się ewentualnie również trzeci atom chloru. Przy pochodnych ftalimido-trójfazyny wprowadzenie grupy alkoksylowej następuje na drodze reakcji z alkoholem metalu alkalicznego, grupy alkilotio przez reakcję z tiomocznikiem lub z alkilomerkaptydem metalu alkalicznego, oraz następnie alkilowanie wytworzonej soli tiuronowej.

Wymiana atomów chloru w chlorku cyjanurowym zachodzi w następujących warunkach reakcji: pierwszy atom chloru wymienia się poddając reakcji chlorek cyjanurowy rozpuszczony w obojętnym rozpuszczalniku, np. w acetonie lub w benzenie, w temperaturze poniżej 0°C, korzystnie w temperaturze -5 do -20°C, ze stechiometryczną ilością wyżej wymienionego reagenta dostarczającego grup ftalimidowych.

Otrzymany w ten sposób produkt w celu ewentualnej wymiany drugiego atomu chloru rozpuszcza się w obojętnym rozpuszczalniku, np. w acetonie i poddaje się reakcji w temperaturze pokojowej z drugim ftalimidopotasem lub z alkiloaminą zawierającą 1-4 atomów węgla w ilości stechiometrycznej lub w około 20% nadmiarze. W ra-

zie potrzeby reakcję doprowadza się do końca przez ogrzewanie i następnie otrzymany w ten sposób produkt w celu ewentualnej wymiany trzeciego atomu chloru zawieszają się w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, np. w alkoholu metylowym i gotuje pod chłodnicą zwrotną z reagentem alkoksylowym lub alkilolio zawierającym 1–4 atomów węgla w ilości stechiometrycznej lub w około 30% nadmiarze.

Wymianę drugiego atomu chloru można przeprowadzić bez oddzielania produktu z pierwszego etapu reakcji. Wytrącony z roztworu produkt, zawierający po wymianie drugiego atomu chloru jeszcze jeden atom chloru w cząsteczce (z wyjątkiem przypadku gdy wszystkie trzy atomy chloru podstawiają się grupami ftalimidowymi) oddziela się, zawieszając w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, np. w metanolu i poddaje reakcji z trzecim reagentem.

Poniższe przykłady wyjaśniają szczegółowo sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 2-Ftalimido-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyna.

Do roztworu 18,4 g (0,1 mola) chlorku cyjanurowego w 150 ml acetonu dodaje się mieszając w ciągu pół godziny w temperaturze -5 do -10°C 18,5 g (0,1 mola) ftalimidopotasu. Mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze około -10°C , następnie wlewa się do 500 ml wody z lodem, wytrącony produkt odsącza się, przemywa wodą do uwolnienia od chlorków i suszy. Otrzymuje się 25 g 2-ftalimido-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny w postaci białych kryształów o temperaturze topnienia $178-180^{\circ}\text{C}$. Wydajność wynosi 84,7% wydajności teoretycznej.

Zawartość chloru:
otrzymano: 23,42%
obliczono: 24,07%

Przykład II. 2,4-Bis-ftalimido-6-chloro-1,3,5-triazyna

Do roztworu 18,4 g (0,1 mola) chlorku cyjanurowego w 150 ml acetonu dodaje się mieszając 18,5 g (0,1 mola) ftalimidopotasu w ciągu pół godziny w temperaturze -5 do -10°C . Mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze w ciągu 2 godzin, następnie pozostawia się ją do ogrzania do temperatury pokojowej i dodaje się przy ustawicznym mieszaniu dalsze 18,5 g (0,1 mola) ftalimidopotasu. Mieszaninę reakcyjną gotuje się w ciągu 1 godziny, potem oziębia i wylewa do wody z lodem. Wytrącony produkt odsącza się, przemywa wodą do uwolnienia od chlorków i suszy. Otrzymuje się 36,9 g 2,4-bis-ftalimido-6-chloro-1,3,5-triazyny w postaci białych kryształów o temperaturze topnienia ponad 240°C . Wydajność wynosi 91,2% teoretycznej wydajności.

Zawartość chloru:
otrzymano: 8,6%
obliczono: 8,64%

Przykład III. 2,4,6-Trój-ftalimido-1,3,5-triazyna

Do roztworu 18,4 g (0,1 mola) chlorku cyjanuro-

wego w 500 ml acetonu dodaje się 61,0 g (0,33 mola) ftalimidopotasu w małych ilościach stopniowo w ciągu pół godziny. Mieszaninę reakcyjną gotuje się w ciągu 8 godzin mieszając, potem oziębia i wylewa do 2 litrów wody z lodem. Wytrącony produkt odsącza się, przemywa wodą do uwolnienia od chlorków i suszy. Otrzymuje się 41,7 g 2,4,6-trój-ftalimido-1,3,5-triazyny w postaci białych kryształów. Produkt nie topi się do temperatury 300°C . Wydajność wynosi 80,1% wydajności teoretycznej.

Zawartość azotu:
otrzymano: 16,0%
obliczono: 16,28%

Przykład IV. 2-Etyloamino-4-ftalimido-6-chloro-1,3,5-triazyna.

Do 29,5 g (0,1 mola) 2-ftalimido-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny zawieszanej w 160 ml acetonu dodaje się przy ciągłym mieszaniu w temperaturze $20-25^{\circ}\text{C}$ 9 g (0,2 mola) etyloaminy w wodnym roztworze. Mieszaninę reakcyjną gotuje się jedną godzinę, oziębia i wlewa do 1 litra wody z lodem. Wytrącony biały produkt odsącza się, przemywa wodą do uwolnienia od chlorków i suszy. Otrzymuje się 17 g krystalicznej 2-etyloamino-4-ftalimido-6-chloro-1,3,5-triazyny o temperaturze topnienia $100-105^{\circ}\text{C}$. Wydajność wynosi 48,8% wydajności teoretycznej.

Przykład V. 2-Etyloamino-4-ftalimido-6-metylotio-1,3,5-triazyna

Do zawiesiny 34,9 g (0,1 mola) 2-etyloamino-4-ftalimido-6-chloro-1,3,5-triazyny w 160 ml acetonu dodaje się 9,1 g (0,12 mola) tiomocznika. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin, potem wkrapla się 8 g (0,2 mola) wodorotlenku sodowego w 50% roztworze wodnym i po jednogodzinnym gotowaniu wkrapla się 13,9 g (0,11 mola) siarczianu dwumetylu i utrzymuje mieszaninę w ciągu dalszej godziny w stanie wrzenia. Po oziębieniu mieszaninę reakcyjną wlewa się do 400 ml wody z lodem i wytrącony produkt odsącza się. Otrzymuje się 25,6 g 2-etyloamino-4-ftalimido-6-metylotio-1,3,5-triazyny w postaci białych kryształów o temperaturze topnienia $145-150^{\circ}\text{C}$. Wydajność wynosi 71,2% wydajności teoretycznej.

Zawartość siarki:
otrzymano: 8,3%
obliczono: 8,87%

Przykład VI. 2-Etyloamino-4-ftalimido-6-metylotio-1,3,5-triazyna.

Do zawiesiny 34,9 g (0,1 mola) 2-etyloamino-4-ftalimido-6-chloro-1,3,5-triazyny w 160 ml metanolu wkrapla się wodny roztwór soli sodowej metylomerkaptanu wytworzonej z 7,2 g (0,15 mola) metylomerkaptanu i 6 g (0,15 mola) wodorotlenku sodowego w postaci 10% roztworu wodnego. Mieszaninę reakcyjną gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 5 godzin. Potem oddestylowuje się dwie trzecie rozpuszczalnika, pozostałość oziębia się i wlewa do wody z lodem. Wytrącony produkt od-

sąca się, przemywa wodą do uwolnienia od chlorków i suszy. Wybitnie biała krystaliczna 2-etyloamino-4-ftalimido-6-metylotio-1,3,5-triazyna wykazuje temperaturę topnienia 148—150°C. Wydajność wynosi 75,2% wydajności teoretycznej.

Zawartość siarki:

otrzymano: 8,4%

obliczono: 8,87%

Przykład VII. 2,4-Bis-ftalimido-6-metylotio-1,3,5-triazyna

Do zawiesiny 40,5 g (0,1 mola) 2,4-bis-ftalimido-6-chloro-1,3,5-triazyny w 160 ml metanolu dodaje się 9,1 g (0,12 mola) tiomocznika. Mieszaninę reakcyjną gotuje się w ciągu 3 godzin, potem oziębia do temperatury 50°C i następnie wkrapla się 8,0 g (0,2 mola) wodorotlenku sodowego w postaci 50% roztworu wodnego, a po jednogodzinnym gotowaniu wkrapla się 13,9 g (0,11 mola) siarczanu dwumetylu. Mieszaninę reakcyjną gotuje się jeszcze w ciągu 1 godziny, potem oziębia i wlewa do 400 ml wody z lodem. Wytrącony produkt odsąca się, przemywa wodą do uwolnienia od chlorków i suszy. Otrzymuje się 33,2 g białej krystalicznej 2,4-bis-ftalimido-6-metylotio-1,3,5-triazyny o temperaturze topnienia 170—175°C. Wydajność wynosi 80% wydajności teoretycznej.

Zawartość siarki:

otrzymano: 7,0%

obliczono: 7,69%

Przykład VIII. 2,4-Bis-ftalimido-6-metoksy-1,3,5-triazyna

Do 160 ml alkoholu metylowego dodaje się stopniowo 2,3 g (0,1 mola) metalicznego sodu, następnie mieszaninę reakcyjną gotuje się w ciągu 15 minut. Do otrzymanego w ten sposób roztworu metanolanu sodowego dodaje się 40,5 g (0,1 mola) 2,4-bis-ftalimido-6-chloro-1,3,5-triazyny. Po półgodzinnym utrzymaniu mieszaniny w stanie wrzenia mieszaninę reakcyjną oziębia się i wlewa do 1500 ml wody z lodem. Wytrącony produkt odsąca się, przemywa wodą do uwolnienia od chlorków i suszy. Otrzymuje się 28,5 g białej 2,4-bis-ftalimido-6-metoksy-1,3,5-triazyny w postaci proszku o temperaturze topnienia 125—130°C. Wydajność wynosi 70,2% wydajności teoretycznej.

Zawartość azotu:

otrzymano: 17,15%

obliczono: 17,50%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych podstawionych ftalimido-1,3,5-triazyn o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym X i Y mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atom chloru grupy alkoksylowe, alkilotio i alkiloamino o 1—4 atomach węgla oraz grupy ftalimidowe, **znamienny tym**, że chlorek cyjanurowy poddaje się reakcji z pojedynczą, podwójną lub potrójną ilością stechiometryczną ftalimidu lub ftalimidopotasu w obojętnym rozpuszczalniku i ewentualnie w obecności substancji wiążącej kwas, lub chlorek cyjanurowy poddaje się reakcji z pojedynczą lub podwójną ilością stechiometryczną ftalimidu lub związku ftalimidu z metalem alkalicznym w obojętnym rozpuszczalniku i ewentualnie w obecności substancji wiążącej kwas, a następnie otrzymaną 2-ftalimido-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazynę poddaje się reakcji ze stechiometryczną ilością lub 1—25% nadmiarem alkiloaminy zawierającej 1—4 atomów węgla, lub 2-ftalimido-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazynę zawiesza się w obojętnym rozpuszczalniku i poddaje reakcji ze stechiometryczną ilością lub reagenta alkoksylowego lub alkilotio zawierającego 1—4 atomów węgla w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, albo też chlorek cyjanurowy poddaje się reakcji ze stechiometryczną ilością ftalimidu lub związku ftalimidu z metalem alkalicznym w rozpuszczalniku organicznym i ewentualnie w obecności substancji wiążącej kwas, otrzymaną 2-ftalimido-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazynę poddaje się reakcji ze stechiometryczną ilością lub 1—25% nadmiarem alkiloaminy zawierającej 1—4 atomów węgla, a otrzymaną w ten sposób 2-ftalimido-4-alkiloamino-6-chloro-1,3,5-triazynę rozpuszczoną w obojętnym rozpuszczalniku poddaje się reakcji ze stechiometryczną ilością lub 1—35% nadmiarem reagenta alkoksylowego lub alkilotio zawierającego 1—4 atomów węgla w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania związków o wzorze 1 zawierających grupy alkoksylowe lub alkilotio grupę alkoksylową wprowadza się w reakcji z alkoholami metalu alkalicznego, natomiast grupę alkilotio wprowadza się w reakcji z alkiomerkaptidem metalu alkalicznego lub przez reakcję z tiomocznikiem i alkilowanie wytworzonej soli tiuroinowej.

