



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

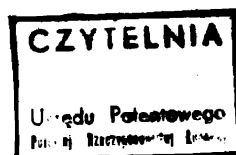
Zgłoszono: 09.04.74 (P. 183 472)

Pierwszeństwo: 09.04.73 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.75

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1978

Int. Cl.² C07D 251/04



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Növényvédelmi Kutató Intézet, Budapest, Nitro-
kémia Ipartélepek, Fűzfőgyártelep (Węgry)

Sposób wytwarzania podstawionych 2-chloroalkiloamino-6-cyjanoalkiloamino-1,3,5-triazyn

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania podstawionych 2-chloro-4-alkiloamino-6-cyjanoalkiloamino-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 podanym na rysunku ogólnym wzorze są znane np. z węgierskiego opisu patentowego nr 156 467. 2-chloro-4,6-dwu-alkiloamino-1,3,5-triazyny zawierające jeden boczny łańcuch 1-cyjanoalkiloaminy były opisane poraz pierwszy w (Acta Agron. Acad. Sci. Hung. 11, 173—182) 1961). Autorzy tej publikacji stwierdzili, że w wyniku wprowadzenia grupy cyjanowej, można zlikwidować odporność 2-chlorowco-4,6-dwu-alkiloamino-1,3,5-triazyny utrzymującą się w glebie w ciągu 2—3 lat, niezwykle szkodliwą dla gospodarstw rolnych pracujących z płodozmianem.

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

Spośród triazyn zawierających w łańcuchu bocznym grupę cyjanoalkiloaminową największe znaczenie praktyczne mają te związki w których a-

2

tom azotu grupy aminowej związany jest z III-rzędowym atomem węgla.

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 cyjanoalkiloaminową, 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-cyjano-1-metyloamino)-1,3,5-triazyny można np. otrzymać przez traktowanie suchym amoniakiem acetocyjanohydryny wytworzonej z acetonu i cyjanowodoru.

Acetocyjanohydrynę można wytworzyć według Cox'a i Stormont'a (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 popiółczyn z wodną fazą, ekstrahowanie jej eterem, połączenie ekstraktów z oddzieloną acetonocyjanohydryną, wysuszenie, oddestylowanie eteru i acetonu i poddanie destylacji próżniowej otrzymanej pozostałości. Wydajność wynosi 77—78%.

Według Wagner'a i Baizer'a (Organic Syntheses Coll. Vol. III, 324) acetocyjanohydrynę można

wytworzyć przez kolejne wprowadzenie do chłodzonego roztworu wodnego wodosiarczynu sodu, acetonu a następnie wodnego roztworu cyjanku sodu, oddzielenie górnej fazy i wysuszenie jej siarczaniem sodu. Wydajność tej reakcji wynosi 70%.

Według Bucherer'a i Steiner'a, J. prakt. Chem. 2 140 308(1964) acetocyjanohydrynę przeprowadza się w 1-amino-izobutyronitryl w ten sposób, że acetocyjanohydrynę 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 brutto 45–50%.

Według Clarke'a i Bean'a (Organic Syntheses Coll. Vol. II, 29–30), 1-amino-izobutyronitryl można wytworzyć bezpośrednio z acetonu, przez wprowadzenie mieszaniny acetonu-eterowej do wodnego roztworu chlorku amonu i następne zadanie, mieszaniny chłodzonej do temperatury poniżej 10°C, wodnym roztworem cyjanku sodu. Otrzymany tym sposobem eterowy roztwór acetocyjanohydryny 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 ze względu na rozwlekłość i dają tylko 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-cyanoalkiloaminową jeśli jako produkt wyjściowy stosuje się nie odpowiedni 1-aminonitryl ale cyjanek alkaliczny, sól aminową jak i odpowiednie ketony lub ketocyjanohydryny i sole aminowe i otrzymany w mieszaninie poreakcyjnej 1-aminonitryl poddaje się reakcji in situ, bez wyodrębniania, z chlorem cyjanuru.

Zaskakującym jest fakt, że w sposobie według wynalazku reakcje prowadzi się w takich warunkach w których 1-aminonitryl nie tworzy się w dostatecznej ilości, np. w sposobie według cytowanej wyżej metody Clarke'a i Rean's powstaje najpierw acetonocyjanohydryna, jako efekt reakcji chlorku amonu, cyjanku sodu i acetonu, która w wyniku wysycenia gazowym amoniakiem może być przekształcona w 1-amino-izobutyronitryl. W sposobie według wynalazku natomiast, w takich warunkach reakcji które są w zasadzie identyczne z opisanymi przez Clark'a i Bean'a, 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 przed-

stawiony 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 chlorem cyjanuru.

Sposób według wynalazku umożliwia wyeliminowanie wszystkich wyżej wymienionych wad 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 cyjanku alkalicznego i soli amonowej. Cyjanek amonu tworzący się w wodnym roztworze reaguje z ketonem spełniającym zarówno rolę rozpuszczalnika jak i związku wyjściowego, a tworzący się z tej reakcji 1-aminonitryl reaguje przy ciągłym dodawaniu akceptora kwasu, z chlorem cyjanuru tworząc, 2,4-dwuchloro-6-(1-cyanoalkiloamino)-1,3,5-triazynę. Produkt reakcji można przeprowadzić w znany sposób przez dodanie do niego alkiloaminy i akceptora kwasu w żadaną 2-chloro-4-alkiloamino-6-(1-cyanoalkiloamino)-1,3,5-triazynę.

Sposób według wynalazku można prowadzić również przy oddzielnym dodawaniu roztworów soli amonowej i alkalicznego cyjanku do roztworu chlorku cyjanuru.

Reakcję można również prowadzić w ten sposób, odpowiedni keton poddaje się reakcji z rozpuszczonym cyjankiem metalu alkalicznego i rozpuszczoną solą amonową 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 użycie ketonowego roztworu substancji czynnej, tj. bez jej wyodrębniania do wytwarzania preparatów, chwastobójczych (np. koncentratu emulsyjnego).

W sposobie według wynalazku reakcje można również przeprowadzić bez użycia wydutego nadmiaru ketonu, jako rozpuszczalnika, jednak wówczas wydajność reakcji jest o wiele mniejsza. Jeśli przy wytwarzaniu 2-chloro-4-etyloamino-6-(1-cyano-1-metyloetyloamino)-1,3,5-triazyny prowadzi się reakcję z wodną zawiesiną chlorku cyjanuru w obecności równoważnej 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-cyanoalkiloamino-1,3,5-triazyny o ogólnym wzorze 1, 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.

Wytworzony sposobem według wynalazku związek można więc stosować do sporządzenia takich

preparatów, jak np. koncentratu o następującym składzie: 20% wagowych nitrylu kwasu 2-(4-chloro-6-etyloamino-s-triazyn-2-ylamino)-2-propionowego; 35% wagowych N-metylopirolidonu-2; 40% wagowych ksyleny i 5% wagowych mieszaniny soli wapniowej kwasu dodecylobenzoowego, 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 spryskiwania, przy czym zawartość substancji czynnej może być podwyższona do 80% wagowych.

Proszki do rozsiewania jako środek powierzchniowo-czynny zawierają sól sodową kwasu ligninosulfonowego i oleinometyloataurynian sodu i można je rozcieńczać syntetycznym żelem krzemionkowym lub kaolinem.

Przykład I. Wytwarzanie 2-chloro-4-etyloamino-6-(1-cyano-1-metyloetyloamino)-1,3,5-triazyny. I. 85 g acetocyjanohydryny rozpuszcza się w 150 g acetonu, w temperaturze pokojowej i do otrzymanego roztworu przy stałym chłodzeniu wprowadza się 17 g gazowego amoniaku, przy czym dopływ strumienia gazu reguluje się tak aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 30°C. Otrzymany w ten sposób roztwór acetocyjanohydryny oziębia się, przy stałym mieszaniu, do temperatury pokojowej.

II. 184 g chlorku cyjanuru, stale mieszając i chłodząc zawieszają się w 1500 g acetonu. Roztwór oziębia się do temperatury 0°C. Następnie roztwór II zadaje się roztworem I w ten sposób aby temperatura mieszaniny utrzymywała się w zakresie 0 do 5°C.

Do mieszaniny dodaje się powoli 80 g 50%-ego wodnego roztworu wodorotlenku sodu, po czym bez chłodzenia dodaje się 90 g 50%-ego wodnego roztworu etyloaminy i 80 g 50%-ego wodnego roztworu wodorotlenku sodu, przy czym należy zwracać uwagę aby temperatura utrzymywała się poniżej 45°C. Słabo alkaliczną mieszaninę reakcyjną pozostawia się na okres 1 godziny w temperaturze

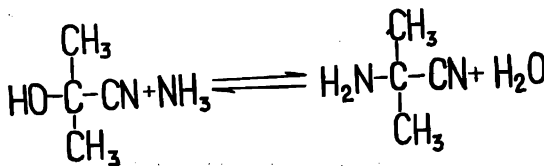
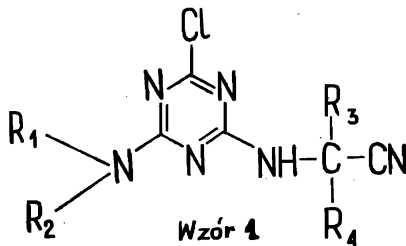
40–45°C, po czym wlewa się ją do 10 litrów wody. Wydzielone kryształy odsącza się, myje na sączku wodą i suszy. Otrzymuje się 212 g związku o temperaturze topnienia 163–164°C.

Przykład II. Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie I ale z tą różnicą, że chlorek sodu wytrącony w słabo alkalicznej mieszaninie odsącza się i do acetonowego roztworu dodaje się 3 litry wody. Następnie oddestylowuje się aceton. Produkt wydzielony z wody myje się, sączy i suszy. Otrzymuje się 225 g produktu o temperaturze topnienia 163–164°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania podstawionych 2-chloro-4-alkiloamino-6-cyanoalkiloamino-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 rozpuszcza się ketocyjanohydrynę o ogólnym wzorze R_3-R_4COHCN w ketonie o ogólnym wzorze R_3-CO-R_4 , w którym R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie i do otrzymanego roztworu wprowadza się gazowy amoniak w temperaturze niższej od 30°C, po czym do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się roztwór chlorku cyjanuru w ketonie o ogólnym wzorze R_3-CO-R_4 , w którym R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie i następnie neutralizuje mieszaninę zasadą w temperaturze niższej od 45°C i produkt otrzymany bez uprzedniego wyodrębniania traktuje się aminą o ogólnym wzorze R_1-R_2NH , w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie i ewentualnie usuwa się nadmiar ketonu o wyżej podanym wzorze R_3-CO-R_4 i wyodrębnia produkt reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ketocyjanohydrynę stosuje się acetocyjanohydrynę, a jako aminę etyloaminę i otrzymuje 2-chloro-4-etyloamino-6-(1-cyano-1-metyloamino)-1,3,5-triazynę.



Schemat