



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 27.VIII.1963 (P 102 453)

Pierwszeństwo: 28.VIII.1962 (Szwajcaria)

Opublikowano: 25.II.1966

Kl. 12 p, 10

MKP C 07 d 55/50

UKD

Właściciel patentu: J. R. Geigy A. G., Bazyleja (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania pochodnych 2-metylotio-4,6-bis-amino-sym-triazyn

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania pochodnych 2-metylotio-4,6-bis-amino-sym-triazyn podstawionych w co najmniej jednej grupie aminowej przez co najmniej jedną resztę organiczną.

Wiadomo, że związki tego rodzaju można wytwarzać przez reakcję atomu chloru w chlorku cyjanuru z alkilomerkaptanem, takim jak metylomerkaptan, a następnie reakcję oku pozostałych atomów chloru z alkiloaminami. Sposób ten jednak wymaga w pierwszym stopniu reakcji stosowania specjalnego, trudnodostępnego i kosztownego środka wiążącego kwas, takiego jak 2,4,6-trójmetylopirydyna (synonim Collidin), Ree. Trav. Chim. Pays-Bas 78, 967 (1959).

Inny znany sposób polega na tym, że odpowiednią 2-chloro-4,6-bis-amino-sym-triazynę przeprowadza się za pomocą kwaśnego siarczku metalu alkalicznego pod ciśnieniem w merkaptodwuamino-triazynę, posiadającą wolną grupę **SH**, którą następnie alkiluje się za pomocą powszechnie stosowanych środków alkilujących (niemiecki opis patentowy nr 1 020 982).

W również znanym sposobie wytwarzania 2-metoksy-4,6-bis-amino-sym-triazyn z 2-chloro-4,6-bis-amino-sym-triazyn potrzebny do reakcji metanol stosuje się jako rozpuszczalnik ewentualnie rozcieńczalnik. W wytwarzaniu 2-metylotio-4,6-bis-amino-sym-triazyn niska temperatura wrzenia reagującego metylomerkaptanu (temperatura wrze-

2

nia 5.8°C przy 752 mm Hg) jak i jego nieprzyjemne właściwości zapachowe uniemożliwiają stosowanie go jako środowiska reakcji. Ze względu na rozpuszczalność wytwarzanego produktu końcowego i na korzyści technologiczne (łatwość regenerowania) oraz niską cenę, stosowanie niższych alifatycznych alkoholi, zwłaszcza metanolu jako środowiska reakcyjnego, jest szczególnie korzystne.

Stosowanie metanolu jako rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika w reakcji 2-chlorowco-4,6-bis-amino-sym-triazyn z metylomerkaptanem i jako rozpuszczalnika powstającego produktu końcowego (2-metylotio-4,6-bis-amino-sym-triazyny) uważano dotychczas za nieodpowiednie i nie do przeprowadzenia w praktyce, ponieważ w tym przypadku uzyskuje się mieszaninę 2-metoksy- i 2-metylotio-4,6-bis-amino-sym-triazyn, co wymaga rozdzielania powstającego niejednorodnego produktu reakcji i znacznie obniża wydajność pożądaney pochodnej metylo-

Nieoczekiwanie stwierdzono, że w metanolu jako rozpuszczalniku lub rozcieńczalniku można pomimo to otrzymywać pożądaną w co najmniej jednej grupie aminowej przez co najmniej jedną resztę organiczną podstawioną 2-metylotio-4,6-bis-amino-sym-triazynę przez bezpośrednią reakcję podstawionej w co najmniej jednej grupie aminowej przez co najmniej jedną resztę organiczną 2-chlorowco-4,6-bis-amino-sym-triazyny z metylomerkaptanem, gdy reakcję z metylomerkaptanem prowadzi się

według wynalazku w obecności trójmetyloaminy jako czynnika wiążącego kwas.

To stwierdzenie jest z dwóch względów nieoczekiwane. Po pierwsze, stosowanie trójmetyloaminy jako czynnika wiążącego kwas powoduje bezwzględne faworyzowanie wymiany atomu chlorowca produktu wyjściowego z resztą $\text{CH}_3\text{-S-metylomerkaptanu}$, podczas gdy na przykład przy stosowaniu alkali jako środka wiążącego kwas tworzy się także niepożądany związek metoksylowy przez reakcję atomów chlorowca z metanolem. Po drugie nieoczekiwana jest specyficzność trójmetyloaminy. Mianowicie, gdy stosuje się najbliższy wyższy homolog w postaci trójetyloaminy, jako czynnik wiążący kwas, w ogóle nie następuje żadna wymiana atomu chloru produktu wyjściowego.

W stosowanych w sposobie według wynalazku jako produkt wyjściowy, podstawionych w co najmniej jednej grupie aminowej przez co najmniej jedną resztę organiczną 2-chlorowco-4,6-bis-amino-sym-triazynach, występują jako związki chlorowcowe związki fluoru, bromu lub chloru, zwłaszcza jednak związki chloru.

Jako organiczne reszty, które występują jako podstawniki grupy aminowej w utworzonych sposobem według wynalazku 2-metylotio-4,6-bis-amino-sym-triazynach, ewentualnie w ich produktach wyjściowych 2-chlorowco-4,6-bis-amino-sym-triazynach, można wymienić na przykład reszty alifatycznych węglowodorów zawierające ewentualnie tlen lub siarkę w łańcuchu, reszty cykloalifatyczne, grupy aromatyczne i aralifatyczne oraz reszty heterocykliczne, które zawierają tlen i/albo azot jako heteroatomy.

Pod wyżej wspomnianymi alifatycznymi resztami węglowodorowymi rozumie się na przykład reszty alkilowe, takie, jak metylowa, etylowa, n-propylowa, izopropylowa, n-butylova, izobutylova, III-rzęd. butylova, II-rzęd. butylova, amylowa, izoamylowa, lub reszty alkenylova, takie jak alilowa i metyloalilowa. Przykładem zawierających tlen alifatycznych reszt węglowodorowych, są następujące reszty: alkoksyalkilowa i alkenyloalkilowa, takie jak metoksyalkilowa, 2-metoksyetylova, 3-metoksypropylowa, 2-metoksypropylowa, etoksyetylova, 2-etoksyetylova, 2-etoksypropylowa, 3-etoksypropylowa, n- lub izopropoksyetylova, 2-propoksyetylova, 2-propoksypropylowa, 2-aliloksyetylova, 2-metyloaliloksyetylova, metoksyetylova i etoksyetylova.

Przykładem zawierających siarkę alifatycznych reszt węglowodorowych są następujące reszty: metylomerktometylova, 2-metylomerktometylova, 2-metylmerktometylova, 3-metylmerktometylova, etylomerktometylova, 2-etylmerktometylova, 2-etylmerktometylova, 3-etylmerktometylova, n- lub izopropylomerktometylova, 1-propylomerktometylova, 2- lub 3-propylomerktometylova, 2- lub 3-izopropylomerktometylova, 2-alilomerktometylova i metyloalilomerktometylova.

Jako alifatyczne reszty wchodzi również w grę podstawione grupy węglowodorowe i reszty kwasowe, np. reszta hydroksyalkilowa, taka jak hydro-

ksymetylova, 2-hydroksyetylova, 3-hydroksypropylowa i 2-, 3- lub 4-hydroksybutylowa i reszty alkanoilowe, takie jak na przykład reszta formylowa, acetylova, propionylowa, butyrylova i izobutyrylova lub reszta alkenoilowa, jak np. reszta krotonylova.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek. Części oznaczają części wagowe, a temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 75,5 części 2-chloro-4,6-bis-etyloamino-sym-triazyny miesza się w 200 częściach metanolu, dodaje roztwór 32,4 części trójmetyloaminy w 50 częściach metanolu i miesza mieszaninę reakcyjną w ciągu 3 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie dodaje się powoli mieszaninę 20 części metylomerktanu w 50 częściach metanolu i miesza dalej w ciągu 24 godzin w temperaturze 35—40°. Mieszaninę reakcyjną następnie sączy się i przesącza zadaje 2000 częściami wody. Wytrąca się 2-metylotio-4,6-bis-etyloamino-sym-triazyną w postaci krystalicznej, którą odsącza się i suszy w próżni w temperaturze 60°. Wydajność wynosi 85,1% teorii. Temperatura topnienia 82—84°.

2-metylotio-4,6-bis-etyloamino-sym-triazynę otrzymuje się na opisanej drodze z dobrą wydajnością również wtedy, gdy proces prowadzi się wychodząc z 92,2 części 2-bromo-4,6-bis-etyloamino-sym-triazyny.

Przykład II. 86 części 2-chloro-4,6-bis-izopropylamino-sym-triazyny miesza się z 200 częściami metanolu, po czym dodaje mieszaninę 32,4 części trójmetyloaminy w 50 częściach metanolu. Mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 3 godzin. Następnie dodaje się mieszaninę 20 części metylomerktanu w 50 częściach metanolu i miesza w ciągu 24 godzin, w temperaturze 35—40°. Mieszaninę reakcyjną odsącza się i przesącza zadaje 2000 częściami wody. Wytrąca się 2-metylotio-4,6-bis-izopropylamino-sym-triazyną w postaci krystalicznego osadu, który odsącza się i suszy w próżni w temperaturze 80°. Wydajność wynosi 91,7% teorii. Temperatura topnienia 119—121°.

Przykład III. 108,4 części 2-chloro-4,6-bis-/3'-metoksypropylamino/-sym-triazyny miesza się z 400 częściami metanolu, po czym dodaje się roztwór 32,4 części trójmetyloaminy w 50 częściach metanolu i miesza mieszaninę reakcyjną w ciągu 3 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie powoli dodaje się mieszaninę 20 części metylomerktanu w 50 częściach metanolu, po czym dalej się miesza w ciągu 24 godzin, w temperaturze 35—40°. Mieszaninę reakcyjną sączy się i przesącza zadaje 3000 częściami zimnej wody.

Pozostawia się produkt reakcji do osadzenia się i znajdujący się ponad nim roztwór dekantuje. Osad miesza się jeszcze raz z 2000 częściami zimnej wody. Następnie pozostałość rozpuszcza się w eterze, suszy siarczanem sodowym, sączy i oddestylowuje eter w małej próżni w temperaturze 35—40°. Produkt reakcji oziębia się do temperatury 10° i twardą pozostałość sproszkowuje się. Otrzymuje się 2-metylotio-4,6-bis-(3'-metoksypropylamino)-sym-triazynę, o temperaturze topnienia 55—59°, z wydajnością 71%.

Przykład IV. 97 części 2-chloro-4-izopropylamino-6- (3'-metoksypropyloamino)-sym-triazyny miesza się z 200 częściami metanolu, po czym dodaje się roztwór 32,4 części trójmetyloaminy w 50 częściach metanolu i miesza mieszaninę reakcyjną w ciągu 3 godzin w temperaturze pokojowej. Do przezroczystej mieszaniny reakcyjnej dodaje się powoli mieszaninę 20 części metylomerkaptanu w 50 częściach metanolu, po czym miesza w ciągu 24 godzin w temperaturze 35—40°. Następnie mieszaninę reakcyjną sączy się i przesącz zadaje 3000 części zimnej wody. Produktowi reakcji pozwala się osiąść, znajdujący się nad nim roztwór — dekantuje. Pozostałość miesza się ponownie z 200 częściami zimnej wody i dekantuje. Osad rozpuszcza się w eterze, suszy siarczanem sodowym, sączy i oddestylowuje eter, w małej próżni, w temperaturze 30—40°. Produkt reakcji oziębia się do temperatury 10° i twardą pozostałość sproszkowuje. Otrzymuje się 2-metylotio-4-izopropylamino-6-(3'-metoksypropyloamino)-sym-triazynę, o temperaturze topnienia 63—68°, z wydajnością 80% teorii.

Przykład V. 84,4 części 2-chloro-4,6-bis-alliloamino-sym-triazyny miesza się z 200 częściami metanolu, po czym dodaje roztwór 32,4 części trójmetyloaminy w 50 częściach metanolu i miesza mieszaninę reakcyjną w ciągu 4 godzin w temperaturze pokojowej. Do przezroczystego roztworu reakcyjnego dodaje się powoli mieszaninę 20 części metylomerkaptanu w 50 częściach metanolu. Następnie miesza się w ciągu 20 godzin w temperaturze 35—40°, po czym 5 godzin w temperaturze 55—60°. Oziębiony do temperatury 20° roztwór sączy się i przesącz miesza z 3000 części zimnej wody, po czym ekstrahuje eterem, wyciąg eterowy przemycza wodą i suszy siarczanem sodowym. Po oddestylowaniu eteru w małej próżni otrzymuje się 84 części 2-metylotio-4,6-bis-alliloamino-sym-triazyny, co odpowiada 94,7% teorii.

Po oddestylowaniu w wysokiej próżni w temperaturze 158—162°/0,2 mm Hg wydajność wynosi jeszcze 72 części, to znaczy 81,7% teorii.

Przykład VI. 90,4 części 2-chloro-4-alliloamino-6-dwuetylamino-sym-triazynę, o temperaturze topnienia 118—120° miesza się z 200 częściami metanolu, po czym dodaje się roztwór 32,4 części trójmetyloaminy w 50 częściach metanolu i miesza mieszaninę reakcyjną w ciągu 5 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie dodaje się powoli mieszaninę 20 części metylomerkaptanu w 50 częściach metanolu. Miesza się w ciągu 20 godzin w temperaturze 35—40° i wreszcie 5 godzin w temperaturze 55—60°, po czym oziębia do temperatury 15° mieszaninę reakcyjną sączy się i przemycza małą ilością zimnej wody.

Krystaliczną 2-metylotio-4-alliloamino-6-dwuetylamino-sym-triazynę suszy się w temperaturze 80° w próżni. Wydajność wynosi 82 części, co odpowiada 87,2% teorii. Temperatura topnienia 129—130°.

Przykład VII. 80,7 części 2-chloro-4-etyloamino-6-izopropylamino-sym-triazyny miesza się z 200 częściami metanolu, po czym dodaje się roztwór 32,4 części trójmetyloaminy w 50 częściach me-

tanolu i miesza mieszaninę reakcyjną w ciągu 3 godzin w temperaturze pokojowej. Do przezroczystego roztworu reakcyjnego dodaje się powoli mieszaninę 20 części metylomerkaptanu w 50 częściach metanolu, po czym miesza się w ciągu 24 godzin w temperaturze 35—40°. Przezroczystą mieszaninę reakcyjną miesza się z 3000 części wody o temperaturze 45°, po czym następnie podczas mieszania pozostawia się do ostygnięcia.

2-metylotio-4-etyloamino-6-izopropylamino-sym-triazyny wytrąconą w postaci krystalicznej, odsącza się, suszy w próżni w temperaturze 50°. Wydajność wynosi 93% teorii. Temperatura topnienia 86—88°.

Przykład VIII. 85,2 części 2-chloro-4-alliloamino-6-izopropylamino-sym-triazyny miesza się z 200 częściami metanolu, po czym dodaje roztwór 32,4 części trójmetyloaminy w 50 częściach metanolu i miesza mieszaninę reakcyjną w ciągu 3 godzin w temperaturze pokojowej. Do przezroczystego roztworu reakcyjnego dodaje się powoli mieszaninę 20 części metylomerkaptanu w 50 częściach metanolu i miesza w ciągu 24 godzin w temperaturze 35—40°. Wreszcie przezroczystą mieszaninę reakcyjną dodaje się do 3000 części zimnej wody i krótko miesza. Pozostawia się utworzoną mieszaninę do osadzenia się produktu reakcji, dekantuje znajdujący się nad osadem roztwór i miesza jeszcze raz z 2000 części zimnej wody. Ekstrahuje eterem, wysusza roztwór eterowy, sączy i oddestylowuje eter w małej próżni, w temperaturze 36—40°. Otrzymuje się 2-metylotio-4-alliloamino-6-izopropylamino-sym-triazynę z wydajnością 91,1% (surową). Po destylacji w próżni w temperaturze 148—150°/0,3 mm Hg wydajność wynosi 67% teorii.

Według wyjaśnionych w przykładach sposobów prowadzenia procesu wytwarza się jeszcze następujące o co najmniej jednej podstawionej grupie aminowej 2-metylotio-4,6-bis-amino-sym-triazyny: 2-metylotio-4-metyloamino-6-izopropylamino-sym-triazynę o temperaturze topnienia 81—86°; 2-metylotio-4-etyloamino-6-n-propylamino-sym-triazynę, o temperaturze topnienia 63—66°; 2-metylotio-4-n-propylamino-6-izopropylamino-sym-triazynę, o temperaturze topnienia 74—76°; 2-metylotio-4-etyloamino-6-II-rzęd. butylamino-sym-triazynę, o temperaturze topnienia 63—67°; 2-metylotio-4-etyloamino-6-III-rzęd. butylamino-sym-triazynę, o temperaturze topnienia 104—105°; 2-metylotio-4-alliloamino-6-β-metoksyetyloamino-sym-triazynę, o temperaturze wrzenia 157—171°/0,01 mm Hg.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pochodnych 2-metylotio-4,6-bis-amino-sym-triazyn, podstawionych w co najmniej jednej grupie aminowej przez co najmniej jedną resztę organiczną, przez reakcję 2-chlorowco-4,6-bis-amino-sym-triazyny, podstawionej w co najmniej jednej grupie aminowej przez co najmniej jedną resztę organiczną z metylomerkaptanem, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w metanolu jako rozpuszczalniku lub rozcieńczalniku, w obecności trójmetyloaminy jako czynnika wiążącego kwas.

