



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

226627

(11) (B1)

(22) Prihlášené 02 11 81
(21) (PV 8015-81)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 251/42
(C 07 D 251/42,
251/38)
//A 01 N 43/66

(40) Zverejnené 29 07 83

(45) Vydané 15 02 86

(75)
Autor vynálezu

UNGVARSKÝ CYRIL RNDr., TRUCHLIK ŠTEFAN ing. CSc.,
MICHÁLEK MILAN ing., MODRA, PALDAN MILAN ing., MRVA BOHUMÍR ing.,
JUR pri Bratislave

(54) Spôsob výroby 2-alkylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínov

1

Vynález sa týka spôsobu výroby 2-alkylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínov. Uvedené zlúčeniny predstavujú cenné medziprodukty pri výrobe metyltiotriazínových herbicídov.

Príprava 2-alkylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínov je väčšinou známa v súvislosti s prípravou metyltriázínových herbicídov, ako sú terbutryn, ametryn, aziprotryn, desmetryn a ďalšie.

Vo francúzskom patente č. 1 258 826 je popísaná príprava 2-n-butylio-4-izopropylamino-6-chlór-1,3,5-triazínu reakciou 2-n-butylio-4,6-dichlór-1,3,5-triazínu s izopropylamínom v molárnom pomere 1:2 v acetóne počas 1 h pri výťažku 78 %-nom.

V belgickom patente č. 656 233 je popísaná príprava 2-etylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu ako medziproduktu k príprave azidotriázínov reakciou 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu s ekvivalentným množstvom etylamínu za prítomnosti hydroxidu sodného v dioxane pri teplote 10 °C.

V ďalšom francúzskom patente č. 1 594 172 sa popisuje príprava 2-(butyn-1-yl-3-amino)-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu reakciou 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu s hydrochloridom butyn-1-yl-3-amínu vo vodno-acetónovom prostredí za prítomnosti hydroxidu sodného pri teplote 25 až 40 °C v 79 %-nom výťažku.

V DOS č. 1 903 466 sa popisuje príprava 2-chlór-4-(3-metylpentyl-3-amino)-6-metyltio-1,3,5-triazínu reakciou 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu s 3-metylpentyl-3-amínom vo vodno-acetónovom prostredí za prítomnosti hydroxidu sodného pri teplote 25 až 40 °C, vo výťažku 78 %-nom.

226627

Vo švajčiarskom patente č. 507 263 je popísaná príprava 2-chlór-4-izopropylamino-6-metyltio-1,3,5-triazínu s metanolickým roztokom metylmerkaptidu sodného (prípraveného z metylmerkaptánu a kovového sodíka v metanole) pri teplote 5 až 10 °C v dichlórmetáne. Pripravený produkt sa použil bez izolácie k reakcii v ďalšom stupni.

V patente ČSSR č. 145 197 je chránený spôsob výroby 2-metylmerkaptó-4,6-bis-(alkylamino)-1,3,5-triazínov z kyanurchloridu v prvom stupni s prvým alkylamínom za prítomnosti hydroxidu sodného pri teplote 0 až 5 °C, v druhom stupni s metylmerkaptánom za prítomnosti hydroxidu sodného pri 0 až 5 °C za vzniku 2-alkylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu a v treťom stupni s druhým alkylamínom za prítomnosti hydroxidu sodného.

V patente ČSSR č. 143 757 je chránený spôsob výroby 2-metyltio-4,6-bis-(alkylamino)-1,3,5-triazínov z kyanurchloridu postupnou reakciou s alkylamínom za prítomnosti hydroxidu sodného pri teplote 0 až 20 °C, potom s S-metylizotiuroniumsulfátom za prítomnosti hydroxidu sodného pri teplote 0 až 20 °C a nakoniec reakciou vzniknutého 2-alkylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu s alkylamínom a hydroxidom sodným pri teplote neprevyšujúcej 40 °C.

Ako už bolo uvedené francúzsky patent č. 1 258 826 v popísanej príprave 2-n-butyltio-4-chlór-6-izopropylamino-1,3,5-triazínu používa izopropylamín aj na viazanie reakciou vznikajúceho chlorovodíka, čo si vyžaduje samostatne prevedenie regenerácie izopropylamínu. Ďalšou nevýhodou je dlhá reakčná doba a nízky výťažok.

Postup prípravy uvedený v belgickom patente č. 656 233 vyžaduje dodržanie reakčnej teploty okolo 10 °C, čo je z technologického hľadiska veľmi nevýhodné.

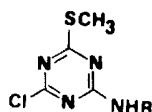
Nevýhodou postupu prípravy podľa francúzskeho patentu č. 1 594 172 je používanie hydrochloridu izopropylamínu k reakcii 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu, čo vedie k nevhodnej potrebe hydroxidu sodného.

Veľmi nízky výťažok žiadaného produktu sa dosiahol podľa postupu prípravy uvedeného v DOS č. 1 903 466.

Postup uvedený vo švajčiarskom patente č. 507 263 vyžaduje osobitnú prípravu metylmerkaptidu sodného v metanole s použitím kovového sodíka a tiež prácu pri relatívne nízkych teplotách 5 až 10 °C.

Nízke teploty pri príprave 2-alkylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínov sa vyžadujú aj v postupoch uvádzaných v patentoch ČSSR č. 143 757 a 145 197.

Teraz sa zistil spôsob výroby 2-alkylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínov všeobecného vzorca I



(I)

v ktorom

R znamená alkyl s počtom najviac 6 atómov uhlíka, reakciou 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu s alkylamínom všeobecného vzorca II



(II)

v ktorom

R má vyššie uvedený význam,

v prítomnosti látok viažúcich kyselinu v dvojfázovom organicko-vodnom prostredí, pričom podstata vynálezu spočíva v tom, že reakcia sa uskutočňuje pri teplotách až do teploty varu použitých rozpúšťadiel.

Ako rozpúšťadla sa môžu používať inertné s vodou miešateľné ako aj nemiešateľné organické rozpúšťadlá napr.: acetón, metylketón, toluén, xylén, benzén, chlórbenzén.

Ako látky viažúce kyselinu sa pre postup podľa vynálezu môžu použiť alkalické hydroxidy, uhličitany (hydroxid sodný, draselný, uhličitan sodný, draselný), samotný k reakcii používaný alkylamín a pod. Uvedené prostriedky sa môžu pridávať k 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu buď v zmesi s alkylamínom alebo postupne po pridaní alkylamínu.

Reakčné zložky sa používajú v stechiometrických množstvách, t. j. na 1 mól 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu sa použije 1 mól alkylamínu a 1 mól látky viažúcej kyselinu na báze alkalického kovu. Ak sa používa ako látka viažúca kyselinu samotný k reakcii používaný alkylamín, musia sa použiť 2 móly tohoto amínu na 1 mól 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu. Produkt 2-alkylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazín sa nemusí z reakčnej zmesi izolovať, ale môže sa buď celá reakčná zmes alebo po oddelení vodnej vrstvy použiť k príprave 2-metyltiotriazínových herbicídov (napr. 2-etylamo-4-izopropylamo-6-metyltio-1,3,5-triazínu, 2-terc.butylamo-4-etylamo-6-metyltio-1,3,5-triazínu - príklady 6 a 7).

Postup podľa vynálezu sa dá uskutočniť diskontinuítным ako aj kontinuítным postupom.

Kontinuítный postup podľa vynálezu sa dá uskutočniť viacerými spôsobmi, napr.:

- A. Voda, 42 %-ný hydroxid sodný a alkylamín sa zmiešajú a zmes sa privádza do kontinuítne pracujúceho reaktora za súčasného dávkovania toluénového roztoku 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu.
- B. Prúd pripravenej zmesi vody, 42 %-ného hydroxidu sodného a alkylamínu sa dávkuje spolu s prúdom toluénového roztoku 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu do kontinuítneho reaktora.
- C. Pri reakcii používaného alkylamínu, zároveň aj ako látky viažúcej kyselinu sa jednotlivé komponenty dávkujú do kontinuítneho reaktora samostatne. To znamená, že voda sa privádza jedným, alkylamín druhým a toluénový roztok 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazín tretím prúdom kontinuítneho reaktora.

Spôsob podľa vynálezu má viacero výhod oproti doteraz známym postupom prípravy 2-alkylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínov. Jednak priebeh reakcie je veľmi rýchly a požadovaný 2-alkylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazín sa získa počas niekoľkých minút o vysokej čistote a výťažku 99 %.

Ďalšou z výhod spôsobu prípravy podľa vynálezu je zvýšenie kapacity zariadenia v dôsledku krátkeho reakčného času s možnosťou pracovať v malých objemoch ako pri diskontinuítnom, tak aj pri kontinuítnom spôsobe výroby, ďalej je to možnosť pracovať pri vysokých reakčných teplotách až do teploty varu azeotropnej zmesi za "adiabatických" podmienok.

Spôsob prípravy podľa vynálezu sa dá s výhodou použiť pri príprave 2-metyltio-4,6-bis-(alkylamino)-1,3,5-triazínov s rozdielnymi alkylamínoskupinami v molekule.

Predmet vynálezu objasňujú, ale neobmedzujú nasledujúce príklady.

P r í k l a d 1

Príprava 2-terc.butylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu

K roztoku 196 g (1 mól) 98 %-ného 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu v 867 g toluénu sa za miešania pri 20 °C pridalo 147,3 g (1 mól) 49,6 %-ného vodného roztoku terc.-butylamínu a 411,5 g (1 mól) 9,7 %-ného hydroxidu sodného počas 0,5 až 1 minúty. Teplota reakčnej zmesi vystúpila za niekoľko sekúnd na 60 °C. Po 5 až 10 minútach doreagovania sa spodná vrstva oddelila a toluénová vrstva po premytí vodou sa zahustila na vákuovej rotačnej odparke pri tlaku 5,3 kPa. Získalo sa 232 g produktu, teplota topenia 53 až 55 °C, čistota 99,3 % (stanovená plynovou chromatografiou) v kvantitatívnom výťažku.

P r í k l a d 2

Príprava 2-terc.butylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu

Do vodno-acetónovej suspenzie 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu (MDT), pozostávajúcej zo 49 g (0,25 mólu) 98 %-ného 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu a 200 cm³ 50 %-ného vodného roztoku acetónu sa pridalo za miešania pri teplote 20 °C 36,8 g (0,25 mólu) 49,6 %-ného vodného roztoku terc.butylamínu a 100 g (0,25 mólu) 10 %-ného hydroxidu sodného počas 0,5 až 1 minúty. Teplota reakčnej zmesi vystúpila na 54 °C. Po 5 až 10 minútach doreagovania reakčná zmes sa zriedila vodou, olejovitý produkt sa extrahoval do toluénu. Z toluénovej vrstvy po premytí vodou a zahustení na vákuovej rotačnej odparke sa získalo 56 g 2-terc.butylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu o t. t. 53,5 až 55 °C v 98 %-nom výťažku, čistota 100 % (stanovená plynovou chromatografiou).

P r í k l a d 3

Príprava 2-izopropylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu

K roztoku 49 g (0,25 mólu) 98 %-ného 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu v 260 g toluénu sa za miešania pridalo 38,04 g (0,25 mólu) 38,8 %-ného izopropylamínu a 100 g (0,25 mólu) 10 %-ného hydroxidu sodného počas 0,5 až 1 minúty. Teplota reakčnej zmesi vystúpila na 52 °C. Ďalej sa postupovalo ako v príklade 1. Získalo sa 54,8 g 2-izopropylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu v kvantitatívnom výťažku a v 100 %-nej čistote (stanovená plynovou chromatografiou) a titračnou analýzou:

Množstvo Cl:

vypočítané: 16,21 % C

stanovené titračnou analýzou: 16,22 % Cl.

P r í k l a d 4

Príprava 2-izopropylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu

Do kontinuítneho reaktora o objeme 4,15 l sa dávkovalo 227 kg/h pripravenej zmesi, pozostávajúcej z 26,8 kg (0,46 kmólu) izopropylamínu, 44,2 kg (0,46 kmólu) 42 %-ného roztoku hydroxidu sodného a 156 kg vody za súčasného dávkovania 441 kg/h (0,45 kmólu) 20 %-ného toluénového roztoku 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu. Teplota vstupujúcich reakčných zložiek bola 35 °C a teplota výstupnej reakčnej zmesi bola 75 °C. Pri 99 %-nej konverzii dosiahol sa 98,5 %-ný výťažok 2-izopropylamino-4-chlor-6-metyltio-1,3,5-triazínu o čistote 99 %.

Analýza pre $H_{11}Cl N_4S$ (m. h. = 218,71):

vypočítané: 16,21 % Cl, 25,62 % N, 14,66 % S
nájdené: 16,12 % Cl, 25,53 % N, 14,68 % S.

Pr í k l a d 5

Príprava 2-etylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu

K roztoku 49 g (0,25 mólu) 98 %-ného 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu v 260 g toluénu sa za miešania pridalo 28,8 g (0,25 mólu) 39,16 %-ného etylamínu, počas 1 minúty, pričom teplota reakčnej zmesi vystúpila na 50 °C. Potom sa pridalo 100 g (0,25 mólu) 10 %-ného hydroxidu sodného, počas 1 minúty a teplota reakčnej zmesi vystúpila na 54 °C. Ďalej sa postupovalo ako v príklade 1. Získalo sa 50 g produktu, ktorý podľa plynochromatografickej analýzy bol 98 %-ný, čo odpovedá 95,8 %-nému výťažku, počítané na východiskový 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazín.

Analýza pre $C_6H_9Cl N_4S$ (m. h. = 204,68):

vypočítané: 17,32 % Cl, 27,37 % N, 15,67 % S
nájdené: 17,02 % Cl, 27,10 % N, 15,73 % S.

Takto získané medziprodukty sa môžu použiť ďalej priamo k príprave 2,4-bis-(alkyl-amino)-6-metyltio-1,3,5-triazínov.

Pr í k l a d 6

Príprava 2-izopropylamino-4-etylamino-6-metyltio-1,3,5-triazínu

K toluénovému roztoku 2-izopropylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu pripravenému postupom podľa príkladu 3 alebo 4 sa bez izolovania produktu postupne pridalo 112,7 g (0,25 mólu) 40 %-ného vodného roztoku etylamínu a 100 g (0,25 mólu) 10 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného, pričom teplota reakčnej zmesi dosiahla 65 °C. Reakčná zmes sa potom zahriala k refluxu, pri ktorom sa zotrvalo 3 h. Rozpušťaadlo sa oddestilovalo s vodnou parou a z reakčnej zmesi po ochladení na 20 °C vykryštalizoval čakaný produkt, ktorý sa odfiltraval, premyl 150 cm³ vody a vysušil. Získalo sa 56,0 g technického 2-izopropylamino-4-etylamino-6-metyltio-1,3,5-triazínu o 98,2 %-nej čistote, s teplotou topenia 86 až 89 °C.

Pr í k l a d 7

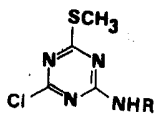
Príprava 2-terc.butylamino-4-etylamino-6-metyltio-1,3,5-triazínu

K reakčnej zmesi s obsahom 2-terc.butylamino-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu získanej postupom podľa príkladu 1 alebo 2 sa potom rovnakým spôsobom pridalo 28,2 g (0,25 mólu) 40 %-ného vodného roztoku etylamínu a 66,6 g (0,25 mólu) vodného roztoku hydroxidu sodného a reakčná zmes sa udržiavala pod refluxom 2,5 h. Ďalej sa neustále intenzívne miešaná reakčná zmes ochladila na 20 °C a po 0,5 h sa vykryštalizovaný produkt odfiltraval, premyl 2x 50 cm³ vody a vysušil.

Získalo sa 60,3 g produktu o 99,5 %-nej čistote (stanovená plynovou chromatografiou) s teplotou topenia 103 až 105 °C.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby 2-alkylamíno-4-chlór-6-metyltio-1,3,5-triazínov všeobecného vzorca I



(I)

v ktorom

R znamená alkyl s počtom najviac 6 atómov uhlíka,

reakciou 2,4-dichlór-6-metyltio-1,3,5-triazínu s alkylamínom všeobecného vzorca II



(II)

v ktorom

R má už uvedený význam,

v prítomnosti látok viažúcich chlorovodík v dvojfázovom organicko-vodnom prostredí, vyznačujúci sa tým, že reakcia sa uskutočňuje pri teplotách až do teploty varu použitých rozpúšťadiel.