



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 262 228 A5

4(51) C 07 D 251/52

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 D / 306 587 8  
(31) P3630055.1(22) 02.09.87  
(32) 04.09.86(44) 23.11.88  
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Deschler, Ulrich, Dr. Dipl.-Chem.; Hellwig, Georg, Dr. Dipl.-Chem.; Michel, Rudolf; Kleinschmit, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Wolff, Siegfried, Dipl.-Chem., DE

(73) Degussa AG, Frankfurt am Main, DE

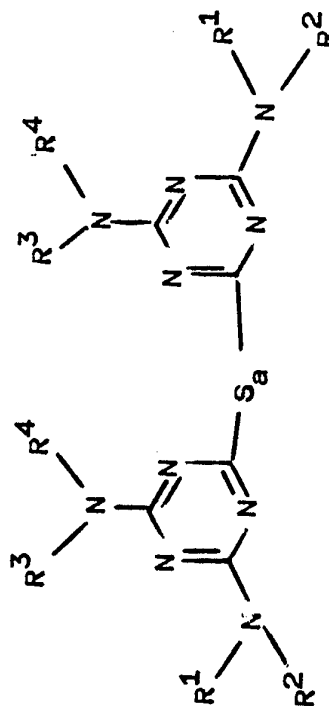
(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

## (54) Mischungen schwefelhaltiger Triazinverbindungen und Verfahren zur Herstellung

(55) Anwendung als Vernetzer und

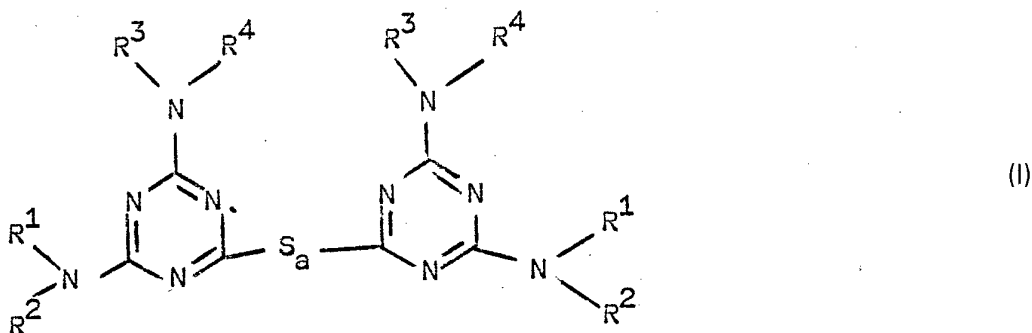
Vulkanisationsbeschleuniger in Kautschukmischungen  
verleihen den Vulkanisaten hervorragende Eigenschaften

(57) Erfindungsgemäß werden Mischungen schwefelhaltiger Triazinverbindungen der allgemeinen Formel hergestellt, in welcher bedeuten:  $R^1, R^2 = H, R^2 = \text{Benzyl}, R^3, R^4 = C_1-C_8\text{-Alkyl}, \text{Allyl}, C_3-C_8\text{-Cycloalkyl}$ , letzteres unsubstituiert oder mit 1–3 Methylgruppen substituiert, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxypropyl oder  $R^3$  und  $R^4$  (zusammen):  $C_4-C_8\text{-Alkyl}$ ,  $-(CH_2-CHX)_2 Y$  mit  $X = H, CH_3, Y = O, S, S_a$ : Polysulfankette mit 2–10 S-Atomen (d. h.  $2 \leq a \leq 10$ ), wobei die einzelnen Polysulfane in solchen Konzentrationen vorliegen, daß das statistische Mittel  $\bar{a}$  ganze oder gebrochene Zahlenwerte von 2 bis 5 annimmt. Formel



**Patentansprüche:**

1. Mischungen schwefelhaltiger Triazinverbindungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie der allgemeinen Formel



entsprechen, in welcher bedeuten:

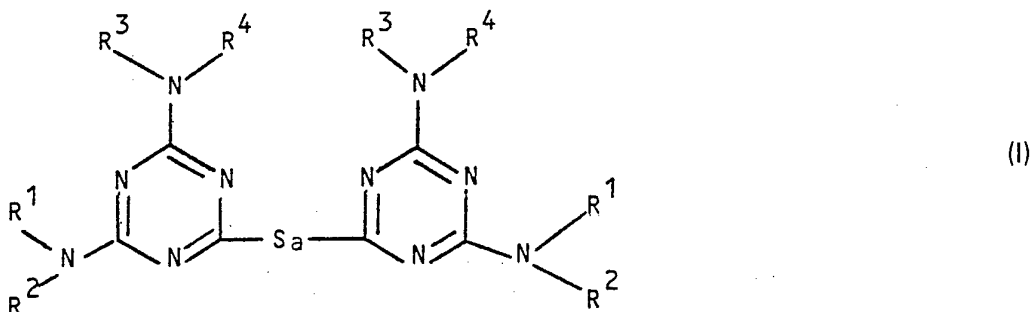
$R^1, R^2$  = H,  $R^2$  = Benzyl,

$R^2, R^3, R^4$  =  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, Allyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl, letzteres unsubstituiert oder mit 1-3 Methylgruppen substituiert, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxypropyl oder

$R^3$  und  $R^4$  (zusammen):  $C_4$ - $C_6$ -Alkyl,  $-(CH_2-CHX)_2$ , Y mit  $X = H, CH_3$ ,  $Y = O, S$ ,

$S_a$ : Polysulfankette mit 2-10 S-Atomen (d. h.  $2 \leq a \leq 10$ ), wobei die einzelnen Polysulfane in solchen Konzentrationen vorliegen, daß das statistische Mittel  $\bar{a}$  ganze oder gebrochene Zahlenwerte von 2 bis 5 mit der Ausnahme von 4 annimmt.

2. Verfahren zur Herstellung von Mischungen schwefelhaltiger Triazinverbindungen der allgemeinen Formel



in welcher bedeuten:

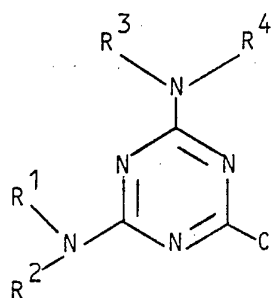
$R^1, R^2$  = H,  $R^2$  = Benzyl,

$R^2, R^3, R^4$  =  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, Allyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl, letzteres unsubstituierte oder mit 1-3 Methylgruppen substituiert, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxypropyl oder

$R^3$  und  $R^4$  (zusammen):  $C_4$ - $C_6$ -Alkyl,  $-(CH_2-CHX)_2$  Y mit  $X = H, CH_3$ ,  $Y = O, S$ ,

$S_a$ : Polysulfankette mit 2-10 S-Atomen (d. h.  $2 \leq a \leq 10$ ), wobei die einzelnen Polysulfane in solchen Konzentrationen vorliegen, daß das statistische Mittel  $\bar{a}$  ganze oder gebrochene Zahlenwerte von 2 bis 5 annimmt,

**dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Triazinverbindung der allgemeinen Formel



(II)

in der  $R^1, R^2, R^3, R^4$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

mit einer in einem protischen, polaren Lösungsmittel, insbesondere Wasser, oder deren Gemischen mit Wasser gelösten Verbindungen der Formel



(III),

in der Me das Ammonium- oder ein Alkalikation bedeutet, und  $\bar{a}$  dem statistischen Mittelwert mit  $2 \leq \bar{a} \leq 5$  entspricht, im Molverhältnis 2:1 bis 2:1,1 bei einer Temperatur von 80 bis 140°C umgesetzt und aus dem anfallenden Reaktionsgemisch das Produkt in an sich bekannter Weise abtrennt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Verbindung gemäß Formel (I) in geschmolzener Form in die wäßrige, auf 95 bis 100°C erhitzte Lösung der Verbindung gemäß Formel (II) eindosiert und während der bei dieser Temperatur ablaufenden Umsetzung eine wäßrige, alkalische Lösung in der Weise zusetzt, daß der pH-Wert des Reaktionsgemisches nicht unter 7,5 bis 9,0 sinkt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Verbindungen gemäß den Formeln I und II in dem jeweils verwendeten Lösungsmittel vorlegt und dann auf die Reaktionstemperatur aufheizt.

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Mischungen schwefelhaltiger Triazinverbindungen und Verfahren zur Herstellung. Die erfindungsgemäß hergestellten Mischungen werden angewandt als Vernetzer bzw. Vulkanisationsbeschleuniger in Kautschukmischungen.

#### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Aus der DE-PS 1 699 954 ist das Bis-(2-ethylamino-4-diethylamino-s-triazin-6-yl)disulfan bekannt. Man kann es beispielsweise aus dem entsprechenden Monomercaptotriazin durch Oxydation mit Jod oder Wasserstoffperoxid herstellen. Die so gewonnene Verbindung wird als Vulkanisationsbeschleuniger in Kautschukmischungen eingesetzt.

Das entsprechende Tetrasulfan wird in der DE-OS 3 438 290 beschrieben.

Diese Verbindung entsteht bei der Umsetzung von Mercaptotriazinen mit  $S_2Cl_2$  und wird mit Erfolg in vulkanisierbaren Mischungen als Vernetzer bzw. als Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzt.

Dieselbe Wirkung entfalten solche Mischungen aus Bistriazinylpolysulfanen, bei denen nicht eine definierte  $S_4$ -Brücke die beiden Triazinringe verbindet, sondern eine Polysulfankette mit einer statistisch zusammengesetzten Länge von vier Schwefelatomen (DE-Patentanmeldung P 36 10 794).

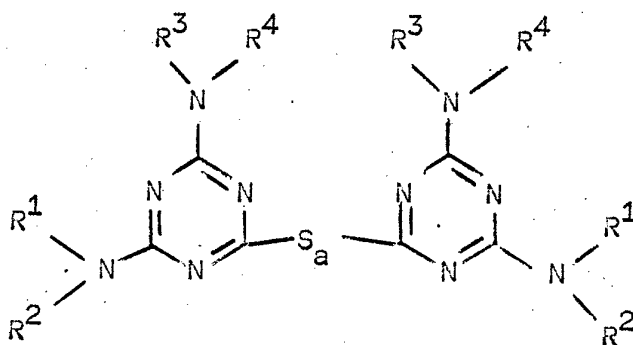
#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuartigen Mischungen für den Einsatz als Vernetzer bzw. Vulkanisationsbeschleuniger in Kautschukmischungen, die den damit hergestellten Vulkanisaten hervorragende Eigenschaften verleihen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen und Verfahren zur Herstellung von Mischungen mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden.

Erfindungsgemäß werden Mischungen schwefelhaltiger Triazinverbindungen der allgemeinen Formel



(I)

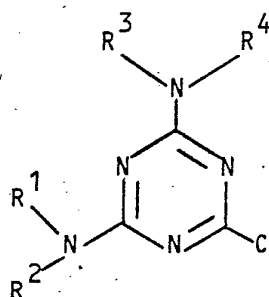
hergestellt, in welcher bedeuten:

$R^1, R^2$  = H,  $R^2$  = Benzyl,

$R^2, R^3, R^4$  =  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, Allyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl, letzteres unsubstituiert oder mit 1-3 Methylgruppen substituiert, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxypropyl oder

$R^3$  und  $R^4$  (zusammen):  $C_4$ - $C_6$ -Alkyl,  $-\text{CH}_2-\text{CHX})_2$ , Y mit  $X = \text{H}, \text{CH}_3$ ,  $Y = \text{O}, \text{S}$

$S_a$ : Polysulfankette mit 2-10 S-Atomen (d. h.  $2 \leq a \leq 10$ ), wobei die einzelnen Polysulfane in solchen Konzentrationen vorliegen, daß das statistische Mittel  $\bar{a}$  ganze oder gebrochene Zahlenwerte von 2 bis 5 annimmt, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Triazinverbindung der allgemeinen Formel



(II)

in der  $R^1, R^2, R^3, R^4$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

mit einer in einem protischen, polaren Lösungsmittel, insbesondere Wasser oder deren Gemischen mit Wasser gelösten Verbindung der Formel



(III),

in der Me das Ammonium- oder ein Alkalikation, bevorzugt  $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$  bedeutet, und  $\bar{a}$  dem statistischen Mittelwert mit  $2 \leq \bar{a} \leq 5$  entspricht, im Molverhältnis 2:1 bis 2:1,1 bei einer Temperatur von 80 bis 140°C umgesetzt und aus dem anfallenden Reaktionsgemisch das Produkt in an sich bekannter Weise abtrennt.

Bevorzugt läßt man die Reaktion bei der sich einstellenden Rückflußtemperatur ablaufen; bildet Wasser die Hauptkomponente des Lösungsmittels insbesondere bei 95-100°C. Es ist jedoch auch möglich, bei höheren Temperaturen und wegen des sich einstellenden Drucks die Umsetzung in einem Druckbehälter vorzunehmen.

In einer bevorzugten Ausführungsform tropft man die geschmolzene Verbindung gemäß Formel II in die stark alkalische, wäßrige Lösung des  $\text{Me}_2\text{S}_{\bar{a}}$ , die auf 100°C erhitzt ist.

In wasserhaltigen Reaktionsgemischen sinkt während der Umsetzung der pH-Wert ab. In einer bevorzugten Ausführungsform dosiert man daher, insbesondere wenn Wasser den überwiegenden Teil des Lösungsmittels oder dessen Gesamtmenge ausmacht, eine wäßrige alkalische Lösung, beispielsweise Natronlauge oder Natriumbicarbonatlösung, während der Reaktion kontinuierlich zu, so daß der pH-Wert nicht unter 9,0 bis 7,5, insbesondere bis 8,5, sinkt.

Das eingesetzte  $\text{Me}_2\text{S}_{\bar{a}}$  ist bezüglich der Polysulfidkettenlänge statistisch zusammengesetzt. Der stöchiometrische Faktor 4 in  $\text{Na}_2\text{S}_4$  beispielsweise besagt daher lediglich, daß die im Gemisch vorhandenen Dianionen  $\text{S}_a^{2-}$  mit  $2 \leq a \leq 10$  in solchen gegenseitigen Verhältnissen vorliegen, daß die folgende Beziehung erfüllt ist:

$$\frac{\sum n_a \cdot a}{n} = 4 = \bar{a}$$

mit  $n$  = Gesamtzahl vorhandener Dianionen

$n_a$  = Zahl vorhandener Dianionen der Kettenlänge  $a$ .

$\bar{a}$  = statistischer Mittelwert

Da alle in  $\text{Me}_2\text{S}_{\bar{a}}$  vorliegenden Dianionen in chemischen Umsetzungen nukleophile Eigenschaften aufweisen, ist bei der erfindungsgemäßen Umsetzung von vorneherein mit einem bezüglich der Polysulfankettenlängen statistisch zusammengesetzten Produktgemisch zu rechnen.

Nach spätestens 3 Stunden bei 100°C in wäßrigem Medium ist die Reaktion abgeschlossen. Zur Sicherheit kann das Reaktionsgemisch aber auch länger unter Rückfluß gekocht werden.

Anschließend läßt man das sich als untere Phase absetzende schwefelhaltige Triazinderivat in der Hitze flüssig ablaufen, läßt es dann abkühlen und entfernt Feuchtigkeitsreste durch Trocknung zum Beispiel im Vakuum.

Die Überführung in die für die Verwendung in Kautschukmischungen notwendige feinteilige Form wird nach dem Stand der Technik zum Beispiel durch Zermahlen vorgenommen.

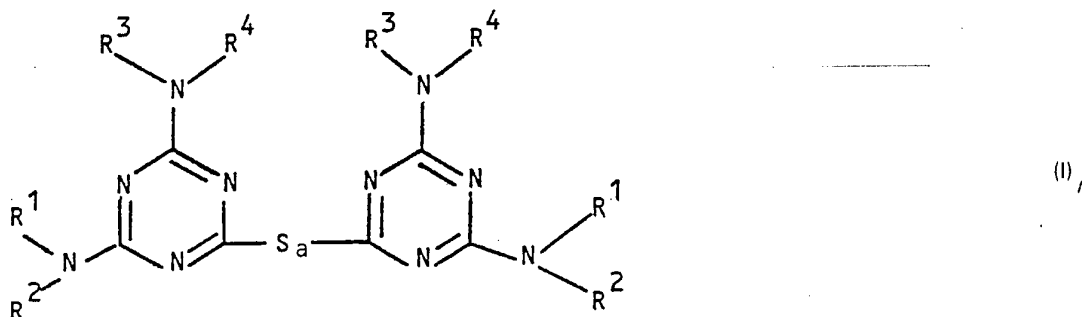
Sollte die Analyse auf freien Schwefel in dem Endprodukt hindeuten, kann eine Reinigung beispielsweise durch Lösen des Rohproduktes in heißem Ethanol erfolgen.

Danach lassen sich Verunreinigungen wie Schwefel oder auch NaCl durch Filtration abtrennen.

Eine Herstellungsvariante besteht darin, das  $\text{Me}_2\text{S}_a$  zum Beispiel in Ethanol gelöst vorzulegen oder als Lösungsmittel n-Propanol oder Glykol zu verwenden, ebenso wie Mischungen der genannten Alkohole mit Wasser.

Das Triazinderivat gemäß Formel (II) wird dann in Pulverform oder bevorzugt in dem entsprechenden Alkohol gelöst bzw. suspendiert zudosiert oder in einer anderen Variante vorgelegt und anschließend mit der  $\text{Me}_2\text{S}_a$ -Lösung versetzt. Zur Produktabtrennung kann das Reaktionsgemisch dann zum Beispiel mit Wasser versetzt und abfiltriert werden. Der unlösliche Filtrerrückstand wird dann getrocknet und zermahlen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Mischungen schwefelhaltiger Triazinverbindungen der allgemeinen Formel



in welcher bedeuten:

$\text{R}^1, \text{R}^2$  = H,  $\text{R}^2$  = Benzyl,

$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$  =  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl, Allyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkyl, letzteres unsubstituiert oder mit 1-3 Methylgruppen substituiert, 2-Hydroxiethyl, 3-Hydroxiethyl, 2-Hydroxiethyl oder

$\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  (zusammen):  $\text{C}_4$ - $\text{C}_6$ -Alkyl,  $-(\text{CH}_2-\text{CHX})_2\text{Y}$  mit  $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$ ,  $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$ ,

$\text{S}_a$ : Polysulfankette mit 2-10 S-Atomen (d. h.  $2 \leq a \leq 10$ ), wobei die einzelnen Polysulfane in solchen Konzentrationen vorliegen, daß das statistische Mittel  $\bar{a}$  ganze oder gebrochene Zahlenwerte von 2 bis 5 mit der Ausnahme von 4 annimmt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen führen bei der Verwendung als Vernetzer beziehungsweise Vulkanisationsbeschleuniger in Kautschukmischungen zu hervorragenden Eigenschaften der daraus gewonnenen Vulkanisate.

Als Beispiel bevorzugter nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbarer Mischungen seien die folgenden Produkte genannt:

- A Bis-(2-ethylamino-4-di-isopropylamino-s-triazin-6-yl)-oligosulfid
- B Bis-(2-n-butylamino-4-diethylamino-s-triazin-6-yl)-oligo-sulfid
- C Bis-(2-isopropylamino-4-di-isopropylamino-s-triazin-6-yl)-oligosulfid
- D Bis-(2-ethylamino-4-di-isobutylamino-s-triazin-6-yl)-oligosulfid
- E Bis-(2-ethylamino-4-di-n-propylamino-s-triazin-6-yl)-oligosulfid
- F Bis-(2-n-propylamino-4-diethylamino-s-triazin-6-yl)-oligosulfid
- G Bis-(2-n-propylamino-4-di-n-propylamino-s-triazin-6-yl)-oligosulfid
- H Bis-(2-n-butylamino-4-di-n-propylamino-s-triazin-6-yl)-oligosulfid
- I Bis-(2-ethylamino-4-di-n-butylamino-s-triazin-6-yl)-oligosulfid
- K Bis-(2-cyclohexylamino-4-diethylamino-s-triazin-6-yl)-oligosulfid
- L Bis-(2-ethylamino-4-diethylamino-s-triazin-6-yl)-oligosulfid
- M Bis-(2-amino-4-diethylamino-s-triazin-6-yl)-oligosulfid

Als Oligosulfide sind dabei die Verbindungen zu verstehen, bei denen die einzelnen Polysulfane mit einer S-Kettenlänge  $2 \leq a \leq 10$  in solchen Verhältnissen vorliegen, daß der statistische Mittelwert der S-Kettenlänge  $\bar{a}$  ganze oder gebrochene Zahlenwerte von 2 bis 5 annimmt ( $2 \leq \bar{a} \leq 5$ ).

### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

Man legt in dieser Reihenfolge 229,7 g entsprechend 1,0 Mol 2-Ethylamino-4-diethylamino-6-chloridtriazin, 95,8 g entsprechend 0,55 Mol eines Dinatriumpolysulfidgemisches der statistischen Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S}_4$  (Herstellung vgl. DE-OS 3436698) sowie 1000 ml  $\text{H}_2\text{O}$  in einem 2-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und pH-Elektrode vor und heizt dieses Reaktionsgemisch innerhalb 30 min auf Rückflußtemperatur auf. Dabei sinkt der anfänglich gemessene pH-Wert von 10,7 allmählich ab und erreicht nach 2 h Refluxierdauer einen Wert von  $\text{pH} = 8,5$ . Parallel dazu wird eine Farbänderung des Reaktionsmediums von tieforange-braun nach gelb beobachtet. Es wird nun für eine weitere Stunde unter Rückfluß gerührt, wobei durch Zudosierung einer wäßrigen NaOH-Lösung (20%ig) der pH-Wert auf  $\geq 8,5$  gehalten wird (Verbrauch: 0,1 Mol NaOH). Nach Abstellen des KPG-Rührers bildet sich ein 2-Phasen-System aus, wobei der im wesentlichen aus dem Produktgemisch bestehende, spezifisch schwerere Anteil über ein Bodenablaßventil von der wäßrigen Phase abgetrennt wird und zu einem gelbbraunen, bernsteinartigen Feststoff erstarrt (Erstarrungspunkt ca.  $90^\circ\text{C}$ ). Die ca. 5% darin enthaltenen

Feuchtigkeitsreste werden durch Vakuumbehandlung (15 Torr) bei 95°C für die Dauer von 16h bis auf eine Restfeuchte von  $\leq 0,5\%$  entfernt. Der so erhaltene Feststoff läßt sich im Mörser zu einem bei Raumtemperatur rieselfähigen Pulver zerkleinern. Dieses Pulver ist in Ethanol klar löslich, d. h., es enthält keine signifikanten Mengen an elementarem Schwefel oder an NaCl

Ausbeute: 246,5g entsprechen 95,4% d. Th.,  
hellgelbes Pulver  
Elementenanalyse:  $C_{18}H_{32}N_{10}S_4$  (516,76)

|       | C     | H    | N     | S     | Cl  |
|-------|-------|------|-------|-------|-----|
| ber.: | 41,84 | 6,24 | 27,10 | 24,82 | 0   |
| gef.: | 41,07 | 6,24 | 26,68 | 24,80 | 0,1 |

HPLC-Analyse (nach bekannter Methode, K. O. Hiller et al; Z. Anal. Chem. **280** [1976], 293):

| Verbindung*         | rel. Flächen-%** |
|---------------------|------------------|
| R-S <sub>2</sub> -R | 48,5             |
| R-S <sub>3</sub> -R | 12,6             |
| R-S <sub>4</sub> -R | 18,8             |
| R-S <sub>5</sub> -R | 8,8              |
| R-S <sub>6</sub> -R | 6,7              |
| R-S <sub>7</sub> -R | 3,1              |
| R-S <sub>8</sub> -R | 1,5              |

\* R = 2-Ethylamino-4-diethylamino-6-triazinyl

\*\* unter Vernachlässigung der durch das Luftmittel verursachten peak-Flächen, Normierung auf 100 Fl.-%

### Beispiel 2:

In einer zu der in Beispiel 1 beschriebenen analogen Standardapparatur werden 25,5g entsprechend 0,13 Mol Diammoniumpentasulfid (Herstellung vgl. J. S. Thomas et al., J. Chem. Soc. **1923**, 1726ff.) in 300 ml Wasser gelöst. Zur entstehenden rotbraunen Ammoniumpolysulfidlösung wurden bei Rückflußtemperatur 57,4g entsprechend 0,25 Mol verflüssigtes 2-Ethylamino-4-diethylamino-6-chlortriazin (Schmelzpunkt: 98°C) innerhalb von 30 min aus einem beheizten Tropftrichter unter Rühren zudosiert. Die Reaktionslösung wird für weitere 90 min unter Rückfluß gerührt, wobei sich der anfangs gemessene pH-Wert von 11,7 langsam auf 8,0 absenkt. Durch Zudosierung einer wäßrigen NaOH-Lösung wird der pH-Wert für die folgenden 60 min auf 9,0 gehalten (Verbrauch: 0,04 Mol NaOH). Wie in Beispiel 1 beschrieben wird das Produktgemisch über ein Bodenablaßventil isoliert, getrocknet und gepulvert. Es werden 66,3g eines gelblichen Pulvers erhalten, das in heißem Ethanol nicht vollständig löslich ist. Nach Behandlung im Soxhlet-Extraktor mit 150 ml Ethanol bleiben 2,6g eines gelben Pulvers mit einem S-Gehalt von 98,6% zurück. Das Produkt wird aus dem Extrakt durch Abziehen des Lösungsmittel isoliert. Ausbeute: 63,2g entsprechend 92,1% d. Th. (bezogen auf ein statistisch zusammengesetztes Pentasulfan), hellgelbes Pulver  
Elementenanalyse:  $C_{18}H_{32}N_{10}S_{4,5}$  (532,79)

|       | C     | H    | N     | S     | Cl  |
|-------|-------|------|-------|-------|-----|
| ber.: | 40,58 | 6,05 | 26,29 | 27,08 | 0   |
| gef.: | 41,12 | 6,43 | 27,12 | 26,61 | 0,2 |

HPLC-Analyse

| Zuordnung           | rel. Flächen-% |
|---------------------|----------------|
| R-S <sub>2</sub> -R | 9,0            |
| R-S <sub>3</sub> -R | 29,8           |
| R-S <sub>4</sub> -R | 37,8           |
| R-S <sub>5</sub> -R | 12,4           |
| R-S <sub>6</sub> -R | 6,5            |
| R-S <sub>7</sub> -R | 3,1            |
| R-S <sub>8</sub> -R | 1,4            |

### Beispiel 3:

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird mit den folgenden Edukten durchgeführt:

71,4g entsprechend 0,25 Mol 2-Ethylamino-4-di-n-butylamino-6-chlortriazin;

22,7g Dikaliumtrisulfid (Herstellung vgl. Brauer, Bd. 1, S. 375);

250 ml Wasser;

Es werden 71,8g eines hellgelben Feststoffes entsprechend 96,3% d. M. isoliert mit den folgenden analytischen Daten:

$C_{26}H_{48}N_{10}S_3$  (596,93):

|       | C     | H    | N     | S     | Cl   |
|-------|-------|------|-------|-------|------|
| ber.: | 52,31 | 8,11 | 23,46 | 16,11 | 0    |
| gef.: | 52,67 | 8,62 | 23,83 | 15,89 | 0,15 |

Das HPLC-Diagramm enthält Signale für das Bistriazinylidisulfan (45,7%-Fl.), das entsprechende Tri- (39,1%), Tetra- (12,8%) und Pentasulfan (2,4%).

**Beispiel 4:**

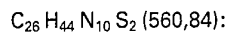
Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird mit den folgenden Edukten durchgeführt:

71 g entsprechend 0,25 Mol 2-Cyclohexylamino-4-diethylamino-6-chlortriazin;

13,8 g entsprechend 0,13 Mol Dinatriumdisulfid (Herstellung vgl. Brauer, Bd. 1, S. 374);

300 ml Wasser;

Es werden 54,3 g eines hellgelben Feststoffes entsprechend 87,4% d. M. isoliert mit den folgenden analytischen Daten:



|       | C     | H    | N     | S     | Cl  |
|-------|-------|------|-------|-------|-----|
| ber.: | 55,68 | 7,91 | 24,97 | 11,43 | 0   |
| gef.: | 56,21 | 7,98 | 25,31 | 10,73 | 0,4 |

Das HPLC-Diagramm enthält Signale für das Bistriazinylsulfan (89,1 Fl.-%), neben denen für das entsprechende Tri- (9,7%) und Tetrasulfan (1,2%);

**Beispiele 5–9:**

Das in Beispiel 2 beschriebene Verfahren (Zudosierung von 2-Ethylamino-4-diethylamino-6-chlortriazin in flüssiger Form) wurde unter Verwendung von Dinatriumpolysulfanen (Herstellung aus den Elementen gemäß DE-OS 3436698) in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Reaktions- und Produktdaten sind in den Tabellen 1 und 2 aufgelistet. Zur Produktaufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch jeweils so lange bei 95°C mit Wasser versetzt, bis eine deutliche Phasentrennung der geschmolzenen Bistriazinylpolysulfane von den Lösungsmitteln eingetreten war.

**Tabelle 1: Reaktionsdaten der Beispiele 5–9:**

| Beispiel Nr. | Lös.-mittel           | a in $\text{Na}_2\text{S}_a$ | Eduktstöchiometrien  |                               |                  | Reaktionsbedingungen |            |
|--------------|-----------------------|------------------------------|----------------------|-------------------------------|------------------|----------------------|------------|
|              |                       |                              | Chlor-triazin* (Mol) | $\text{Na}_2\text{S}_a$ (Mol) | Lös.-mittel (ml) | Zeit (h)             | Temp. (°C) |
| 5            | Ethanol               | 4,0                          | 0,5                  | 0,25                          | 200              | 5,0                  | 120**      |
| 6            | Glykol                | 4,5                          | 0,25                 | 0,13                          | 150              | 6,5                  | 100–140    |
| 7            | n-Propanol<br>Wasser* | 4,0                          | 0,25                 | 0,13                          | 150 + 25         | 5,5                  | 93–98      |
| 8            | Glykol                | 3,5                          | 0,25                 | 0,13                          | 150              | 6,0                  | 100–140    |
| 9            | Glykol                | 5,0                          | 0,25                 | 0,13                          | 200              | 4,5                  | 100–140    |

\* gemeint ist 2-Ethylamino-4-diethylamino-6-chlortriazin

\*\* Autoklavenversuch

**Tabelle 2: Produktdaten der Beispiele 5–9:**

| Beispiel Nr. | Rohausbeute (%) | Anteil $\text{S}_8$ * (%) | Elementenanalyse** |      |       |       |     |
|--------------|-----------------|---------------------------|--------------------|------|-------|-------|-----|
|              |                 |                           | C                  | H    | N     | S     | Cl  |
| 5            | 72,5            | 6,2                       | 44,93              | 7,00 | 29,07 | 19,70 | 0,1 |
| 6            | 83,4            | —                         | 39,74              | 6,00 | 25,04 | 26,00 | 0,3 |
| 7            | 90,5            | —                         | 41,68              | 6,18 | 28,29 | 24,10 | 0,2 |
| 8            | 79,3            | —                         | 42,21              | 6,41 | 27,82 | 23,10 | 0,2 |
| 9            | 74,7            | 3,8                       | 40,91              | 6,21 | 27,07 | 26,70 | 0,3 |

\* ermittelt durch Extraktion mit Ethanol

\*\* Berechnete Werte für:

|          | C     | H    | N     | S     |
|----------|-------|------|-------|-------|
| a = 3,0: | 44,60 | 6,65 | 28,90 | 19,84 |
| a = 3,5: | 43,18 | 6,44 | 27,97 | 22,41 |
| a = 4,0: | 41,84 | 6,24 | 27,10 | 24,82 |
| a = 4,5: | 40,58 | 6,05 | 26,29 | 27,08 |
| a = 5,0: | 39,39 | 5,88 | 25,52 | 29,21 |