



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.XI 1962 (P 100 186)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 29.VI.1964

Kl. 12 p 10

MKP C 07 4 9/16

UKD

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: doc. dr Stefan Chwaliński

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania pochodnych s-triazyny z jedną, dwiema lub trzema resztami oksymu acetonu w cząsteczce

1

Znany jest sposób wytwarzania jednopodstawio-
nych pochodnych s-triazyny przez działanie w tem-
peraturze pokojowej metanolem, butanolem, metan-
tiolem, nitrofenolem, 2,4-dwumetylotiofenolem itd.
na acetonowy roztwór chlorku cyjanuru w obec-
ności kolidyny jako czynnika wiążącego powstający
w reakcji chlorowodor. Działając np. 2,1 g metanolu
na równomolową ilość 12,3 g chlorku cyjanuru roz-
puszczonego w 80 ml acetonu w obecności 9 ml ko-
lidyny (Rec. trav. chim. 78, 967 (1959) najpierw
w temperaturze około 5°C, a następnie w pokojowej,
otrzymuje się 9,7 g 2-metoksy-4,6-dwuchloro-1,3,5-
triazyny, co stanowi 80% wydajności teoretycznej.

W podobny sposób otrzymano szereg związków
analogicznych, a także 2-acetonooksymo-4,6-dwu-
chloro-s-triazynę z wydajnością 48%, 2-cykloheksa-
nonooksymo-4,6-dwuchloro-s-triazynę z wydajnoś-
cią 67% i 2-acetofenonooksymo-4,6-dwuchloro-s-
triazynę z wydajnością 72%.

Stwierdzono, że 2-acetonooksymo-4,6 dwuchloro-
s-triazynę można otrzymywać, jeżeli na 1 mol
chlorku cyjanuru podziela się w temperaturze naj-
pierw około 5°C, a następnie pokojowej 2 molami
oksymu acetonu w środowisku eteru etylowego.
Nadmiar oksymu acetonu stosuje się w sposobie
według wynalazku do wiązania powstającego w re-
akcji chlorowodoru. Działając 4 molami oksymu
acetonu na 1 mol chlorku cyjanuru albo 2 molami
oksymu acetonu na 1 mol 2-R-4,6-dwuchloro-s-tria-
zyny, przy czym R oznacza rodnik alifatyczny, aro-

2

matyczny, grupę oksyalkilową, oksyarylową itd.,
otrzymuje się 2,4-dwuacetonooksymo-6-chloro-s-
triazynę lub 2-R-4-acetonooksymo-6-chloro-s-tria-
zynę.

Kolejne działanie na 2,4-dwuacetonooksymo-6-
chloro-s-triazynę lub 2-R-4-acetonooksymo-6-chlo-
ro-s-triazynę solami amonowymi, sodowymi, pota-
sowymi reagentów nukleofilowych, np. alkoholana-
mi, fenolanami, ich tio-analogami solami oksymów,
solami kwasów organofosforowych i organofosfono-
wych, solami analogicznych kwasów trifosforo-
wych, dwutiofosforowych itd., w obojętnym roz-
puszczalniku organicznym, np. w benzenie, toluenie,
eterze naftowym, prowadzi do podstawienia trze-
ciego atomu chloru chlorku cyjanuru, dzięki czemu
otrzymuje się trójpodstawione jego pochodne.

Oksym acetonu stosowany w wyżej omówionych
reakcjach do wiązania chlorowodoru można rege-
nerować. Podobnie regenerować można rozpusz-
czalniki stosowane jako środowisko dla omawia-
nych reakcji.

Przykład I. Wytwarzanie 2,4-dwuacetonooksymo-
6-chloro-s-triazyny: 18,4 g (0,1 mola) chlorku cy-
januru rozpuszczono w 500 ml eteru etylowego.
29 g (0,4 mola) oksymu acetonu rozpuszczono
w 200 ml eteru etylowego. Roztwory oziębiono do
temperatury około 5°C i wiano roztwór oksymu
acetonu do roztworu chlorku cyjanuru. Tempera-
turę 5°C mieszaniny reagującej przy mieszaniu
utrzymywano w ciągu 1 godziny. Po tym czasie

odsączono produkt w ilości 11 g. Przesącz przelano do reaktora i podczas mieszania stopniowo pozwolono mieszaninie ogrzać się do temperatury pokojowej i pozostawiono na czas około 15 godzin, po czym roztwór eterowy przesączono. Stałą masę osiadłą na ścianie kolby zeskrobano, zadano wodą lodową i odsączono (osad 2). Przesącz eterowy zagęszczono do sucha. Pozostałość w kolbie destylacyjnej zadano wodą lodową i odsączono (osad 3). Osad 2 i osad 3 połączono i wysuszono w eksykatorze próżniowym nad pięciotlenkiem fosforu. Otrzymano łącznie 17 g produktu o temperaturze topnienia 125—132°. Wydajność w surowym stanie 65%. Po dwukrotnej krystalizacji z toluenu temperatura topnienia 134—136°C.

Przykład II. Wytwarzanie 2,4-dwuacetonooksymo-6-8-(dwumetoksydwutiofosforo)-s-triazyny. 13 g 2,4-dwuacetonooksymo-6-chloro-s-triazyny (0,05 mola) rozpuszczono w 75 ml toluenu i dodano 8,7 g (0,05 mola) w postaci drobnego proszku soli amonowej kwasu dwumetoksydwutiofosforowego. Zawartość reaktora ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 30 minut.

Po częściowym ostudzeniu mieszaninę w stanie ciepłym poddano wirowaniu. Ciecz zdekantowano. Osad wypłukano toluenem dwukrotnie. Roztwory toluenowe połączono. Po odpędzeniu toluenu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymano 16 g produktu surowego. Wydajność w surowym stanie 84%. Po dwukrotnej krystalizacji z acetonu produkt topnieje w temperaturze 108—109°C.

Przykład III. Wytwarzanie 2,4,6-trójacetonooksymo-s-triazyny. 18,0 g (0,07 mola) 2,4-dwuacetonooksymo-6-chloro-s-triazyny o temperaturze topnienia 134—136°C rozpuszczono w 150 ml suchego benzenu. W temperaturze 20°C dodano 7 g (0,07 mola) soli sodowej oksymu acetonu w postaci pyłu. Przy mieszaniu temperatura mieszaniny wzrosła do 60°C. Dodano jeszcze 50 ml benzenu i mieszając utrzymywano temperaturę 50°C około 1 godzinę. Odwirowano osad przepłukując go dwukrotnie benze-

nem. Zdekantowane roztwory benzenowe połączono i zagęszczono do sucha. Otrzymano 17 g substancji o temperaturze topnienia 130°—145°C. Wynajność w surowym stanie 83%. Po krystalizacji z alkoholu etylowego substancja topnieje w temperaturze 154—156°C.

Przykład IV. Wytwarzanie 2,4-dwuacetonooksymo-6-p-benzochinonooksymo-s-triazyny. 6 g (0,023 mola) 2,4-dwuacetonooksymo-6-chloro-s-triazyny rozpuszczono w 60 ml suchego benzenu i dodano 3,4 g (0,023 mola) dobrze roztartej soli sodowej monooksymu-p-benzochinonu. Mieszając utrzymywano temperaturę 50°C przez 1 godzinę. Mieszaninę poddano wirowaniu. Ciecz zdekantowano. Osad przepłukano dwukrotnie benzenem po około 20 ml. Połączone roztwory benzenowe zagęszczono do sucha. Otrzymano 8 g gęstej oleistej żółtej substancji, którą rozpuszczono w 25 ml toluenu. Po przesączeniu i oziębieniu roztworu wypadły żółte kryształy, które odsączono, przemyto na sączku eterem i wysuszono w eksykatorze. Otrzymano 5 g produktu o temperaturze topnienia 146—147°C. Wydajność 62%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pochodnych s-triazyny z jedną, dwiema lub trzema resztami oksymu acetonu w cząsteczce, znamieny tym, że na chlorek cyjanuru lub na jednopodstawioną pochodną chlorku cyjanuru działa się w środowisku eteru etylowego, najpierw w temperaturze około 5°C, a następnie pokojowej, nadmiarem oksymu acetonu, a na otrzymane dwupodstawione pochodne chlorku cyjanuru działa się solą związku organicznego, np. solą sodową oksymu acetonu, solą kwasu organofosforowego, organofosfonowego, solami analogicznych kwasów tio- i dwutiofosforowych, tio- i dwutiofosfonowych w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, najkorzystniej w benzenie, toluenie lub eterze nadtowym.