



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

204 652

Int.Cl.³

3(51) C 07 D251/52

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2074 57

(22) 24.08.78

(44) 07.12.83

- (71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD, BITTERFELD;DD;
(72) HACKER, RAINER,DR. DIPL.-CHEM.;BECKER, KLAUS-JUERGEN;HEINZIG, HANNELORE;
KASPER, JOACHIM;DD;
RIEDEL, H.-JUERGEN,DIPL.-ING. OEC.;STEINKE, WALTER,DR. DIPL.-CHEM.;
KERN, EDGAR,DIPL.-CHEM.;DD;
(73) siehe (72)
(74) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD, PATENTABT., 4400 BITTERFELD

(54) VERFAHREN ZUR SYNTHESE VON METHYLMERCAPTO-BIS-ALKYLAMINO-S-TRIAZINEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von Methylmercapto-bis-alkylamino-s-triazinen durch Umsetzung von 2-Methylmercapto-4,6-dichlor-s-triazin mit Aminen und einem Säureacceptor in einem organischen Lösungsmittel oder einem heterogenen Gemisch aus einem organischen Lösungsmittel und Wasser. Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet die Nachteile, die bisher bei der Synthese von Methylmercapto-bis-alkylamino-s-triazinen durch eine sehr aufwendige Technologie, eine verlustreiche Reinigung und einen relativ hohen Gehalt an Nebenprodukten auftraten.

207 457

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Bitterfeld, 21. Aug. 1978
1882

Verfahren zur Synthese von Methylmercapto-
bis-alkylamino-s-triazinen

Anwendungsgebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von Methylmercapto-bis-alkylamino-s-triazinen durch Umsetzung von 2-Methylmercapto-4,6-dichlor-s-triazin (MDT) mit Aminen und Säureacceptoren in organischen Lösungsmitteln oder in heterogener Phase aus organischem Lösungsmittel und Wasser.

Charakteristik der bekannten Lösungen

Es ist bekannt, daß Methylmercapto-bis-alkylamino-s-triazine durch Umsetzung von Chloralkylamino-s-triazinen mit Alkalisulfid bzw. -polysulfid und anschließende Alkylierung durch Umsetzung von Chlor-alkylamino-s-triazinen mit Methylmercaptan oder mit Substanzen, die Methylmercaptan abspalten, oder durch Umsetzung von Chlor-alkylamino-s-triazinen mit Alkalithiosulfat oder mit S-haltigen Kohlensäurederivaten und anschließende Hydrolyse hergestellt werden können.

24.AUG.1978*734152

Diese Verfahren werden technisch durchgeführt, sind aber durch einen hohen Aufwand zur Abtrennung von größeren Beimengungen von Alkylierungsprodukten der S-Verbindungen belastet, z. B. durch Ausfällen oder Aussalzen der freien Mercapto-s-triazine bzw. des Na-Mercaptids oder durch eine Wasserdampfdestillation. Eine weitere ökonomische Belastung der Verfahren bilden die durch die Trenn- und Reinigungsoperationen bedingten Ausbeuteverluste und die aufwendige und störanfällige Technologie.

Ziel der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Synthese von Methylmercapto-bis-alkylamino-s-triazinen zu entwickeln, das die genannten Nachteile weitgehend vermeidet.

Wesen der Erfindung

Die Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, daß die Synthese von Methylmercapto-bis-alkylamino-s-triazinen durch Umsetzung von 2-Methylmercapto-4,6-dichlor-s-triazin mit Aminen und Säureacceptoren durchgeführt wurde. Hierbei wurde gefunden, daß diese Umsetzung bei Einhaltung der erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen sowohl in einem organischen Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart geringer Mengen Wasser, als auch in einem heterogenen Gemisch aus organischem Lösungsmittel und Wasser erfolgen kann. Erreicht wird die Reaktion in der heterogenen Phase und im organischen Lösungsmittel durch eine Umsetzung bei erhöhter Temperatur und/oder Zugabe eines Tensides und/oder einen im Anfang der Reaktion vorhandenen Überschuß an Amin im Reaktionsgemisch. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Substitution des zweiten Chloratoms im MDT erst bei hohen Temperaturen und längeren Reaktionszeiten erfolgt. Das war in Kenntnis der Reaktionsfähig-

keit des MDT, z. B. Hydrolyseempfindlichkeit, nicht zu erwarten.

Die Reaktion im organischen Lösungsmittel wird so durchgeführt, daß MDT in einem Teil des Lösungsmittels gelöst, der gesamten Lösungsmittelmenge zugegeben und danach, gegebenenfalls nach Zugabe geringer Mengen Wasser, Amin und Säureacceptor zudosiert werden. Nach Zugabe von ca. der Hälfte desamins wird das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt, um die Reaktion in Gang zu halten und zu vervollständigen.

Die Reaktion in heterogener Phase wird so durchgeführt, daß das vorgelegte erwärmte Wasser, gegebenenfalls mit einem Tensid und einem Teil desamins versetzt, ein Anteil an organischem, mit Wasser nicht mischbarem Lösungsmittel zugegeben und danach das MDT in Pulverform oder in geschmolzenem Zustand zugegeben wird. Gleichzeitig beginnt die Dosierung des restlichenamins und anschließend des Säureacceptors. Danach wird zur Vervollständigung der Reaktion noch bei erhöhter Temperatur gerührt.

Bei der Umsetzung entstehen Methylmercapto-bis-alkylamino-s-triazine in einer Einstufenreaktion in hoher Reinheit und Ausbeute.

Ausführungsbeispiele

Folgende Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiel 1:

50 g MDT werden in 500 ml Chlorbenzol gelöst und danach ohne Kühlung 30 g Monoisopropylamin zudosiert, dabei steigt die Temperatur auf ca. 40 °C. Anschließend werden 20 g Natronlauge bei 40 bis 45 °C zugegeben und anschließend 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von ca. 1 g Mersolat wird das Chlorbenzol mit Wasserdampf übergetrieben und das danach im Wasser suspendierte Produkt abgekühlt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet. Es werden 97 % d. Th. 2-Methylmercapto-4,6-bis-isopropylamino-1,3,5-triazin mit einem Gehalt von 99 % erhalten.

Beispiel 2:

50 g MDT werden in 500 ml Xylol gelöst und danach ohne Kühlung 30 g Monoisopropylamin zudosiert, dabei steigt die Temperatur auf ca. 40 °C. Anschließend werden 20 g Natronlauge bei 40 bis 45 °C zugegeben und anschließend 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von ca. 1 g Mersolat wird das Xylol mit Wasserdampf übergetrieben und das danach im Wasser suspendierte Produkt abgekühlt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet. Es werden 97 % d. Th. 2-Methylmercapto-4,6-bis-isopropylamino-1,3,5-triazin mit einem Gehalt von 99 % erhalten.

Beispiel 3:

50 g MDT werden in 400 ml Chlorbenzol gelöst, und zu dieser Lösung werden 75 ml Wasser gegeben. Anschließend werden nacheinander unter leichter Außenkühlung 15 g Monoisopropylamin und 10 g Natronlauge zugegeben. Danach wird auf 45 °C geheizt und 11,5 g Monoäthylamin und 10 g Natronlauge zugegeben. Während der Zugabe wird auf 60 °C erhitzt und anschließend noch

2 Stunden zum Sieden erhitzt. Danach wird die chlorbenzolische Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und nach Zugabe von 1 g Mersolat das Chlorbenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Es wird abgekühlt, abgesaugt und bei Raumtemperatur getrocknet. Es werden 92 % d. Th. 2-Methylmercapto-4-isopropylamino-6-äthylamino-1,3,5-triazin mit einem Gehalt von 94 % erhalten.

Beispiel 4:

500 ml Wasser und 50 ml Xylol werden auf 45 °C erwärmt und mit 1 g Dispergator BO und 0,5 g Monoisopropylamin versetzt. Danach werden unter Rühren 50 g geschmolzenes MDT eingetragen und gleichzeitig mit der Dosierung von 14,5 g Monoisopropylamin begonnen. Anschließend werden 10 g Natronlauge, 11,5 g Monoäthylamin und nochmals 10 g Natronlauge zugegeben. Während der Zugabe des Monoäthylamins wird zum Sieden erhitzt und bei dieser Temperatur nach Zugabe der restlichen Natronlauge noch eine Stunde gerührt. Anschließend werden die organische und wäßrige Phase getrennt und das Gemisch aus Xylol und dem Reaktionsprodukt durch Destillation von Restmengen an Wasser befreit. Das wasserfreie Gemisch wird als Emulsionskonzentrat formuliert. Es werden 90 % d. Th. 2-Methylmercapto-4-isopropylamino-6-äthylamino-1,3,5-triazin mit einem Gehalt von 92 % erhalten.

Beispiel 5:

500 ml Wasser und 50 ml Xylol werden auf 45 °C erwärmt und mit 1 g Mersolat und 0,5 g Monoisopropylamin versetzt. Danach werden unter Rühren 50 g geschmolzenes MDT eingetragen und gleichzeitig mit der Dosierung von 14,5 g Monoisopropylamin begonnen. Anschließend werden 10 g Natronlauge, 8 g Monomethylamin und nochmals 10 g Natronlauge zugegeben.

Während der Zugabe des Monomethylamins wird zum Sieden erhitzt und bei dieser Temperatur nach Zugabe der restlichen Natronlauge noch eine Stunde gerührt. Anschließend werden die organische und wäßrige Phase getrennt und das Gemisch aus Xylol und dem Reaktionsprodukt durch Destillation von Restmengen an Wasser befreit. Das wasserfreie Gemisch wird als Emulsionskonzentrat formuliert. Es werden 94 % d. Th. 2-Methylmercapto-4-isopropylamino-6-methylamino-1,3,5-triazin mit einem Gehalt von 93 % erhalten.

Beispiel 6:

500 ml Wasser und 75 ml Chlorbenzol werden auf 45 °C erwärmt und mit 1 g Mersolat und 0,5 g Monoisopropylamin versetzt. Danach werden unter Rühren 50 g geschmolzenes MDT eingetragen und gleichzeitig mit der Dosierung von 14,5 g Monoisopropylamin begonnen. Anschließend werden 10 g Natronlauge, 8 g Monomethylamin und nochmals 10 g Natronlauge zugegeben. Während der Zugabe des Monomethylamins wird zum Sieden erhitzt und bei dieser Temperatur nach Zugabe der restlichen Natronlauge noch eine Stunde gerührt. Anschließend werden die organische und wäßrige Phase getrennt und das Gemisch aus Chlorbenzol und dem Reaktionsprodukt durch Destillation von Restmengen an Wasser befreit. Das wasserfreie Gemisch wird als Emulsionskonzentrat formuliert. Es werden 92 % d. Th. 2-Methylmercapto-4-isopropylamino-6-methylamino-1,3,5-triazin mit einem Gehalt von 94 % erhalten.

Patentanspruch

1. Verfahren zur Synthese von Methylmercapto-bis-alkylamino-s-triazinen, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Verbindungen durch Umsetzung von 2-Methylmercapto-4,6-dichlor-s-triazin mit Aminen und einem Säureacceptor erhalten werden und die Umsetzung in einem organischen Lösungsmittel oder einem heterogenen Gemisch aus organischem Lösungsmittel und Wasser durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß Lösungsmittel verwendet werden, die mit Wasser nicht mischbar sind.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Säureacceptor Alkalihydroxyd verwendet wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Reaktion 0,1 bis 0,5 % eines Tensides zugesetzt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 5 % des zuerst dosierten Amins bereits mit dem Wasser vorgelegt werden.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei einer Temperatur von 20 bis 90 °C, vorzugsweise bei 45 °C, begonnen wird.