

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48171

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszone 9. VII. 1962 (P 99 231)

Pierwszeństwo: 20.XI.1961 Szwajcaria

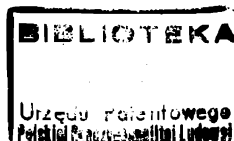
Opublikowano: 10. VI. 1964

Kl 12 p 10

MKP C 07 d 55/50

UKD

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



Sposób wytwarzania pochodnych 2-merkaptto-4,6-bis-amino-sym-triazyny

1

Wynalazek dotyczy nowego sposobu wytwarzania 2-merkaptto-4,6-bis-amino-sym-triazyn podstawionych w co najmniej jednej grupie aminowej przez co najmniej jedną organiczną resztę, z odpowiednich pochodnych chlorowco-sym-triazyn. Wiadomo, że 2-chloro-4,6-bis-amino-sym-triazyny i ich pochodne z alkiłowanymi grupami aminowymi mogą być przeprowadzane w odpowiednie związki 2-merkaptto przez reakcję z wodorosiarczkiem alkaliów pod ciśnieniem (J. pr. (2) 33, 296 (1886), opis patentowy Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1 020 982). W wielu przypadkach sposób ten jednak daje niezadawalające wydajności. Wiadomo również, że chlorek cyjanuru wprowadzony w reakcję z 3 równoważnikami tiomocznika daje chlorek triazyno-tris-izotiourowniowy, z którego przez traktowanie alkaliami otrzymuje się kwas trójtiocyanurowy (wyłożenie opisu patentowego Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1 000 821).

Nieoczekiwanie stwierdzono, że można otrzymać 2-merkaptto-4,6-bis-amino-sym-triazynę podstawioną przede wszystkim w jednej grupie aminowej przez jedną lub kilka organicznych reszt, jeżeli odpowiednio podstawioną 2-chlorowco-4,6-bis-amino-sym-triazynę podda się reakcji z tiomocznikiem i produkt reakcji zmydli alkaliami. Przeprowadzenie tej reakcji przy całkowicie różnych właściwościach fizycznych produktów

2

wyjściowych, szczególnie małej rozpuszczalności było nie do przewidzenia.

Reakcję chlorowcowanego związku triazyny z tiomocznikiem prowadzi się korzystnie w organicznym rozpuszczalniku i (lub) rozcieńczalniku. Odpowiednim rozpuszczalnikiem jest np. aceton lub dioksan. Jako rozpuszczalnik ewentualnie rozcieńczalnik można stosować również wodę. Również odpowiednie są rozcieńczone wodne roztwory kwasów mineralnych. Przy zastosowaniu rozcieńczonych kwasów mineralnych, zwłaszcza rozcieńczonego kwasu solnego, otrzymuje się prawie analitycznie czyste produkty końcowe. Pod określeniem podstawnik chlorowcowy w stosowanych w sposobie według wynalazku jako produkty wyjściowe 2-chlorowco-4,6-bis-amino-sym-triazynach, podstawionych w co najmniej jednej grupie aminowej przez co najmniej jedną resztę organiczną, należy rozumieć fluor, chlor lub brom, zwłaszcza chlor. Jako organiczne reszty, będące podstawnikami w co najmniej jednej grupie aminowej produktów wyjściowych i w wytworzonych sposobem według wynalazku 2-merkaptto-4,6-bis-amino-sym-triazynach występują reszty alifatycznych węglowodorów z przerwaniem ewentualnie przez tlen i (albo) siarkę łańcuchem węglowym, reszty aryłowe i aralkilowe, pięcio- i sześciocząłonowe reszty heterocykliczne, reszty alicykliczne, zawierające ewentualnie tlen i (albo) siarkę.

3
 Spośród reszt alifatycznych węglowodorów, występujących jako podstawniki grup aminowych, można wymienić np. następujące: resztę metylową, etylową, n-propylową, izopropylową, butylową, izobutylową, III-rzęd. butylową, amylową i izoamylową, allilową i metyloallilową. Przykładami reszt alifatycznych węglowodorów przerywanych tlenem lub siarką są następujące: metoksymetylowa, 2-metoksyetylowa, 3-metoksypropylowa, 2-metoksypropylowa, etoksymetylowa, 2-etoksyetylowa, 2-etoksypropylowa, 3-etoksypropylowa, n- lub izopropoksymetylowa, 2-propoksyetylowa, 2-propoksypropylowa, 2-alliloksyetylowa, 2-metyloalliloksyetylowa, metoksyetoksyetylowa, etoksyetoksyetylowa, metylomerkaptometylowa, 2-metylomerkaptoetylowa, 2-metylomerkaptopropylowa, 3-metylomerkaptopropylowa, etylomerkaptometylowa, 2-etylomerkaptoetylowa, 2-etylomerkaptopropylowa, 3-etylomerkaptopropylowa, n-lub izopropylomerkaptometylowa, 1-propylomerkaptoetylowa, 2- lub 3-propylomerkapto-n-propylowa, 2- lub 3-izopropylomerkaptopropylowa, 2-allilomerkaptoetylowa lub metyloallilomerkaptoetylowa.

Jako reszty podstawionych alifatycznych węglowodorów występują reszty hydroksyalkilowe, jak hydroksymetylowa, 2-hydroksyetylowa, 3-hydroksypropylowa lub 2-, 3- lub 4-hydroksybutylowa i reszty alkanoilowe, jak np. formylowa, acetylowa, propionylowa, butyrylowa, izobutyrylowa i krotonylowa.

Jako możliwe podstawniki grup aminowych można jeszcze wymienić następujące reszty: fenylową, naftylową, benzylową, furylową, pirydylową, cyklopentylową, cykloheksylową.

Sposobem według wynalazku pochodne 2-merkapto-4,6-bis-amino-sym-triazyny, wytwarza się bez zanieczyszczeń i z dobrą wydajnością. Stosując rozcieńczony roztwór wodny kwasu mineralnego, zwłaszcza rozcieńczony kwas solny, otrzymuje się prawie analitycznie czyste produkty, z praktycznie teoretyczną wydajnością. Dalsza korzyść sposobu według wynalazku polega na tym, że otrzymuje się alkaliczny roztwór pożądanego związku, który wskutek braku ubocznych produktów i zanieczyszczeń, można bezpośrednio dalej przerabiać. Otrzymane sposobem według wynalazku produkty, nadają się jako produkty pośrednie zwłaszcza do wytwarzania preparatów farmaceutycznych lub środków chwastobójczych. Wynalazek wyjaśniają następujące przykłady, w których części są częściami wagowymi, a temperatury są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 201,5 części (1 mol) 2-chloro-4,6-bis-etyloamino-sym-triazyny ogrzewa się mieszając razem z 80 częściami (1,05 mola) tiomocznika i 100

4
 częściami dioksanu. Po krótkotrwałym wrzeniu pod chłodnicą zwrotną (temperaturą łaźni olejowej około 130°C) często występuje słabe zmętnienie roztworu. Oziębia się do temperatury 80°C i dodaje 1500 części (3 mole) 2 n NaOH i ogrzewa 5 stałe mieszając, jedną godzinę na łaźni wodnej, po czym odciąga na nuczcy osad o dużej objętości. Alkaliczny przesącz można stosować bezpośrednio do dalszego przerabiania. 2-merkapto-4,6-bis-etyloamino-sym-triazynę wytrąca się przez zobojętnienie 10 4 n HCl. Osad odsącza się, przemycwa wodą aż do uwolnienia od jonów chlorowych i suszy w temperaturze 120°C. Wydajność wynosi 80% teorii. Temperatura topnienia ewentualnie rozkładu wynosi około 260°. Przez przekrystalizowanie w rozpuszczalniku „Ethylcellosolve” uzyskuje się produkt o temperaturze topnienia 270°.

Przykład II. W zlewce o pojemności 2000 cm³ z termometrem i mieszadłem, umieszcza się 500 20 części objętościowych 15%-owego (9% objętościowe) kwasu solnego, w którym w trakcie mieszania rozpuszcza się 80 części tiomocznika, przy temperaturze 15—20°. Następnie w ciągu około 20 minut dodaje się 229,5 części 2-chloro-4,6-bis-izopropylomino-sym-triazyny. Pierwsza połowa rozpuszcza 25 się dobrze, jednakże pozostała połowa wolniej. Po około 1/2 godzinie, tworzy się zawiesina, którą po dodaniu 200 części objętościowych zimnej wody miesza się. Po 5 godzinach reakcja jest zakończona. 30 Próbkę po rozcieńczeniu małą ilością wody rozpuszcza się w ługu sodowym, przy czym występuje lekkie zmętnienie (otrzymuje się 1150 części objętościowych roztworu). Do zlewki o pojemności 3000 cm³, w której znajduje się 217 35 części 30 — 33%-owego ługu sodowego, podczas mieszania, przy temperaturze 20° wlewa się zawartość pierwszej zlewki w ciągu 10 minut. Temperatura podnosi się do 45°. Otrzymuje się 40 zawiesinę, która po ogrzaniu do temperatury 70° rozpuszcza się. Lekkie zmętnienie tego roztworu usuwa się przez dodanie 5 części ziemi do przesączania Hyflo i otrzymuje się około 2000 części objętościowych przezroczystego roztworu. Ten 45 alkaliczny roztwór można bezpośrednio stosować do dalszego przerabiania.

2-merkapto-4,6-bis-izopropylamino -sym-triazynę można wyodrębnić postępując podobnie, jak w przykładzie I. Wydajność jest praktycznie ilościowa. Temperatura topnienia w zależności od szybkości ogrzewania wynosi 250—265° (bez korekty). 50 Tak jak w przykładach I i II można wytwarzać następujące związki, które wskutek ich niecharakterystycznych wysokich temperatur topnienia scharakteryzowano temperaturę topnienia lub 55 wrzenia ich tioeterów metylowych.

2-merkapt- 4-metyloamino- 6-etyloamino-sym-triazyna	
2-merkapt- 4-metyloamino- 6-izopropyloamino-sym-triazyna	5
2-merkapt- 4-metyloamino- 6-n-propyloamino-sym-triazyna	
2-merkapt- 4-etyloamino- 6-izopropyloamino-sym-triazyna	10
2-merkapt- 4-etyloamino- 6-n-propyloamino-sym-triazyna	
2 - merkapt - 4- etyloamino - 6 - γ - metoksypropyloamino - sym - triazyna	
2-merkapt-4- n - propyloamino - 6- -izopropyloamino - sym - triazyna	15
2-merkapt- 4- n- propyloamino- 6- alliloamino-sym - triazyna	
2-merkapt-4-izopropylo-amino- 6- alliloamino-sym - triazyna	20
2-merkapt- 4- izopropyloamino- 6- γ - metoksypropyloamino-sym-triazyna	
2-merkapt-4,6 - bis-alliloamino - sym-triazyna	
2-merkapt- 4,6- bis- γ - metoksypropyloamino-sym-triazyna	25
2-merkapt- 4- etyloamino- 6- dwuetyloamino-sym-triazyna	
2-merkapt- 4-amino-6-etyloamino-sym-triazyna	
2-merkapt-4-amino- 6-n- propyloamino - sym-triazyna	30
2-merkapt- 4- amino- 6-izopropyloamino-sym-triazyna	
2-merkapt-4,6- bis-amino-sym-triazyna	
2-merkapt- 4- izopropyloamino- 6- dwuetyloamino-sym-triazyna	35

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pochodnych 2-merkapt-4,6-bis-amino-sym-triazyny podstawionej w co najmniej jednej grupie aminowej przez co najmniej jedną organiczną resztę, znamieny tym, że podstawicną w co najmniej jednej grupie aminowej przez co najmniej jedną resztę organiczną, 2 - chlorowco-4,6-bis-amino-sym-triazynę wprowadza się w reakcję z tiomocznikiem i produkt reakcji zmydla alkaliarni.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że reakcję z tiomocznikiem prowadzi się w orga-

40

45

50

Temperatura topnienia albo wrzenia
odpowiednich tioeterów metylowych

temperatura topnienia 85—89°
temperatura topnienia 81—86°
temperatura wrzenia 170—174°/0,1 mm
temperatura topnienia 90—93°
temperatura topnienia 63—66°
temperatura topnienia 82—84°
temperatura topnienia 74—76°
temperatura wrzenia 160—172°/0,1 mm
temperatura wrzenia 158—160°/0,1 mm
temperatura topnienia 69—70°
temperatura wrzenia 170—173°/0,1 mm
temperatura topnienia 59—61°
temperatura topnienia 137—138°
temperatura topnienia 118—119°
temperatura topnienia 106—107°
temperatura topnienia 115—117°
temperatura topnienia niezeteryfikowanego związku 250°
temperatura topnienia 90—93°

nicznym rozpuszczalniku i (lub) rozcieńczalniku.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że reakcję z tiomocznikiem prowadzi się w wodzie.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że reakcję z tiomocznikiem prowadzi się w rozcieńczonym wodnym roztworze kwasu mineralnego.
5. Sposób według zastrz. 1 i 4, znamieny tym, że stosuje się do reakcji jako rozpuszczalnik i (lub) rozcieńczalnik rozcieńczony kwas solny.