

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69020

Patent dodatkowy

do patentu _____

Zgłoszono: 19.03.1968 (P. 125 904)

Pierwszeństwo: 20.03.1967 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Opublikowano: 30.04.1974

Kl. 12p,10/05

MKP C07d 55/20

Właściciel patentu: Agripat S. A., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania 2,4-alkiloamino-6-chloro-s-triazyn

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2,4-alkiloamino-6-chloro-s-triazyn o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 oznaczają niższy rodnik alkilowy, a R_3 i R_4 oznaczają atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy, na drodze reakcji chlorku cyjanuru, w środowisku obojętnego rozpuszczalnika organicznego, z niższą I- lub II-rzędową alkiloaminą w ilościach odpowiednich dla podstawienia pierwszego atomu chloru w chlorku cyjanuru grupą alkiloaminową i następnie reakcji otrzymanego produktu z niższą I- lub II-rzędową alkiloaminą w ilościach odpowiednich dla podstawienia drugiego atomu chloru w jednoalkiloaminodwu-chloro-s-triazynie przez grupę alkiloaminową.

Określenie niższy rodnik alkilowy oznacza nasycony, jednowartościowy rodnik alifatyczny o ogólnym wzorze C_mH_{2m+1} , w którym m oznacza liczbę całkowitą mniejszą niż 5, a więc rodniki takie jak rodnik metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, n-butyłowy, izobutyłowy, II-rzęd. butylowy i III-rzęd. butylowy. Określenie grupa alkiloaminowa oznacza niższą grupę alkiloaminową lub dwualkiloaminową. Związki o wzorze 1 mają właściwości chwastobójcze.

Stosowany obecnie na skalę techniczną sposób wytwarzania 2,4-alkiloamino-6-chloro-s-triazyn jest podany w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 891 855. Według tego sposobu, wodną zawiesinę rozdrobnionego stałego chlorku cyjanuru poddaje się reakcji z równoważną ilość-

2

cią I- lub II-rzędowej aminy, w obecności substancji alkalicznej, w temperaturze $0-5^{\circ}\text{C}$, po czym otrzymaną 2-alkiloamino-4,6-dwuchloro-s-triazynę poddaje się reakcji z równoważną ilością tej samej lub innej aminy I- lub II-rzędowej i substancji alkalicznej, w temperaturze do 50°C . Proces ten jest procesem periodycznym i nie można go prowadzić w sposób ciągły, ponieważ obejmuje 4 odrębne etapy. Pierwszym z nich jest podstawienie pierwszego atomu chloru w stałym chlorku cyjanuru grupą aminową, drugi etap stanowi usuwanie utworzonego kwasu solnego za pomocą substancji alkalicznej jako środka zobojętniającego, po czym w trzecim etapie następuje podstawienie drugiego atomu chloru w chlorku cyjanuru taką samą lub inną grupą aminową i wreszcie w czwartym etapie usuwa się wytworzony kwas solny za pomocą substancji alkalicznej. Wskutek heterogeniczności masy reakcyjnej, stanowiącej zawiesinę ciała stałego w cieczy, reakcje zachodzą bardzo powoli. Z tej przyczyny oraz w wyniku istnienia odrębnych etapów procesu, do zakończenia reakcji konieczny jest niekorzystnie długi czas.

W powyższym procesie wartość pH mieszaniny reakcyjnej wpływa w sposób istotny na wydajność produktów końcowych, toteż należy dokładnie kontrolować wartość pH, aby uniknąć nadmiernej hydrolizy chlorku cyjanuru. Stosowanie wodnych roztworów wodorotlenku sodowego, węglanu sodowego lub kwaśnego węglanu sodowego jako sub-

stancji wiążących powstający kwas solny jest niedogodne w procesie prowadzonym z użyciem rozpuszczalników mieszających się z wodą, ze względu na trudności odzyskania ich z wysoką wydajnością i czystością, a ponadto stosowanie tych roztworów stwarza tendencje do powstawania niepożądanych ubocznych produktów hydrolizy i zmniejsza wydajność procesu.

Inny znany sposób zapobiegania nadmiernej hydrolizie chlorku cyjanuru polega na stosowaniu 2 moli aminy na 1 atom chloru, który ma być zastąpiony. Wadą tej metody jest konieczność kłopotliwego i pracochłonnego odzyskiwania aminy z jej chlorowodoru utworzonego w czasie reakcji.

Sposób będący przedmiotem niniejszego wynalazku umożliwia uniknięcie opisanych powyżej niedogodności. Cechą tego sposobu jest to, że jako środek zobojętniający kwas solny powstający podczas reakcji chlorku cyjanuru z niższymi alkiloaminami I- lub II-rzędowymi stosuje się bezwodny amoniak. Sposób ten daje z wysoką wydajnością produkt o wysokiej jakości, jest łatwy do przystosowania do produkcji ciągłej i umożliwia prostą regenerację rozpuszczalników. Jedynym produktem ubocznym procesu są małe ilości 2-alkiloamino-4-amino-6-chloro-s-triazyny, przy czym zanieczyszczenie produktu tego typu związkami nie jest szkodliwe, gdyż związki te również wykazują działanie chwastobójcze.

Sposób według wynalazku, stosowany przede wszystkim do wytwarzania 2,4-alkiloamino-6-chloro-s-triazyn zawierających dwie różne grupy aminowe o wzorach 2 i 3, w których R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie, polega na tym, że reakcje chlorku cyjanuru w środowisku obojętnego rozpuszczalnika organicznego z niższą I- lub II-rzędową alkiloaminą, użytą w ilościach odpowiednich dla podstawienia pierwszego atomu chloru w chlorku cyjanuru, prowadzi się w obecności bezwodnego amoniaku w ilościach stechiometrycznych w stosunku do ilości użytej alkiloaminy, a reakcję otrzymanej jednoalkiloaminodwuchloro-s-triazyny z I- lub II-rzędową alkiloaminą prowadzi się w obecności bezwodnego amoniaku użytego również w ilościach stechiometrycznych w stosunku do alkiloaminy, albo w ilościach przewyższających ten stosunek stechiometryczny.

Jako obojętne rozpuszczalniki organiczne stosuje się korzystnie rozpuszczalniki nie mieszające się z wodą, takie jak toluen, chlorobenzen, czterochloroetylen, trójkloroetylen lub chloroform, ale można również stosować rozpuszczalniki mieszające się z wodą, takie jak aceton lub keton metyloetylowy. Rozpuszczalnik stosuje się w takich ilościach, aby mieszaninę reakcyjną można było dogodnie mieszać.

Chlorek cyjanuru stosuje się w postaci roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie stałego chlorku cyjanuru w rozpuszczalniku stanowiącym środowisko reakcji albo korzystnie stosuje się roztwór chlorku cyjanuru otrzymany przez rozpuszczanie gazowego chlorku cyjanuru, powstającego w procesie jego wytwarzania, we wspomnianym rozpuszczalniku.

Do roztworu chlorku cyjanuru dodaje się miesza-

jąc niższą I- lub II-rzędową alkiloaminą w ilości niezbędnej do podstawienia pierwszego atomu chloru w chlorku cyjanuru i równocześnie lub po dodaniu alkiloaminy do mieszaniny wprowadza się bezwodny amoniak w stosunku stechiometrycznym do ilości użytej alkiloaminy, unikając nadmiaru amoniaku. Ten etap procesu prowadzi się korzystnie w temperaturze od -20°C do 50°C , w środowisku bezwodnym, chociaż małe ilości wody nie oddziałują szkodliwie. Po zakończeniu pierwszego etapu procesu do mieszaniny reakcyjnej dodaje się alkiloaminą w ilości niezbędnej do podstawienia drugiego atomu chloru, a następnie wprowadza się bezwodny amoniak w ilości co najmniej stechiometrycznie równej ilości alkiloaminy dodanej w drugim etapie. Drugi etap procesu prowadzi się w temperaturze $10-90^{\circ}\text{C}$, korzystnie $20-60^{\circ}\text{C}$.

W obu etapach procesu amoniak wprowadza się pod powierzchnię mieszaniny reakcyjnej i miesza. Szybkość wprowadzania amoniaku reguluje się tak, aby utrzymać żadaną temperaturę mieszaniny i nie dopuścić do ulatniania się gazowego amoniaku.

Odmiana sposobu według wynalazku, stosowana do wytwarzania związków o wzorze 1, w którym grupy aminowe we wzorach 2 i 3, w których R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie, są indenetyczne, polega na tym, że chlorek cyjanuru w środowisku obojętnego rozpuszczalnika organicznego poddaje się reakcji z niższą I- lub II-rzędową alkiloaminą użytą w ilościach odpowiednich dla podstawienia dwóch atomów chloru w chlorku cyjanuru przez grupy alkiloaminowe i do mieszaniny reakcyjnej wprowadza bezwodny amoniak w ilościach co najmniej stechiometrycznie koniecznych dla zakończenia reakcji chlorku cyjanuru z niższą I- lub II-rzędową alkiloaminą, po czym wyosabia się otrzymaną 2,4-alkiloamino-6-chloro-s-triazynę. W procesie tym stosuje się rozpuszczalniki takie jak wymieniono wyżej przy omawianiu zasadniczego sposobu według wynalazku i reakcję prowadzi się w temperaturze $10-90^{\circ}\text{C}$.

Przy stosowaniu zasadniczego sposobu według wynalazku, jak również w przypadku stosowania odmiany tego sposobu, proces można prowadzić w sposób ciągły lub periodyczny. Mieszaninę po reakcyjną przerabia się dalej w sposób znany, w celu wyosobnienia otrzymanej 2,4-alkiloamino-6-chloro-s-triazyny. Na przykład, w przypadku użycia rozpuszczalnika nie mieszającego się z wodą, takiego jak trójkloroetylen itp., do mieszaniny dodaje się wodę i odestylowuje rozpuszczalnik w postaci azeotropowej mieszaniny z wodą, wodną zawiesinę produktu chłodzi, odsącza osad, przemywa wodą i suszy.

Przebieg reakcji prowadzonych sposobem według wynalazku świadczy o tym, że w obecności chlorowodorów niższych alkiloamin amoniak reaguje z tymi chlorowodorami, a nie z chlorotriazynami. Fakt ten jest całkowicie nieoczekiwany, ponieważ, jak wiadomo, zdolne do reakcji chlorotriazyny dają z amoniakiem aminochloro-s-triazyny lub melaminy.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku hamują wzrost roślin i są szeroko stosowane jako

substancje czynne środków chwastobójczych. Szczególnie cenne właściwości mają następujące związki: 2-etyloamino-4-izopropylamino-6-chloro-s-triazyna (atrazyna), 2,4-bis-etyloamino-6-chloro-s-triazyna (simazyna), 2,4-bis-izopropylamino-6-chloro-s-triazyna (propazyna), 2-dwuetylamino - 4 - izopropylamino-6-chloro-s-triazyna (ipazyna).

Związki te stosuje się jako selektywne środki chwastobójcze do zwalczania chwastów wśród roślin uprawnych i do wyjaławiania gleby oraz całkowitego usuwania niepożądanych roślin.

Wynalazek wyjaśniono dokładnie w następujących przykładach, nie ograniczając przy tym zakresu wynalazku. W przykładach tych, o ile nie zaznaczono inaczej podane części i procenty oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. W dwulitrowej kolbie z tworzywa sztucznego, zaopatrzonej w mieszadło, umieszcza się 92,2 g (0,5 mola) chlorku cyjanuru i 694 g trójkloroetyleny i miesza w temperaturze pokojowej aż do całkowitego rozpuszczenia chlorku cyjanuru. Następnie, ciągle mieszając, wkrapla się bezwodną I-rzędową izopropylaminę w ilości 63,1 g (1,069 mola). Podczas dodawania izopropylaminy utrzymuje się temperaturę 30–40°C. Po upływie 15 minut, pod powierzchnię mieszaniny reakcyjnej, wprowadza się mieszając w ciągu 1 godziny 27 g (1,59 mola) bezwodnego amoniaku pozwalając temperaturze wzrosnąć do około 50°C. Po upływie dalszych 15 minut dodaje się 500 g wody i regeneruje trójkloroetylen na drodze destylacji ekstrakcyjnej. Wodną zawiesinę produktu chłodzi się do temperatury 40°C, odsącza osad i przemywa go dwiema porcjami wody po 150 g. Po wysuszeniu otrzymuje się 114,2 g 2,4-bis-izopropylamino-6-chloro-s-triazyny o czystości 99,5%, co stanowi 99% wydajności teoretycznej. Produkt topnieje w temperaturze 214,5–215°C, przy czym temperatura topnienia produktu nie ulega obniżeniu po zmieszaniu próbki produktu z 2,4-bis-izopropylamino-6-chloro-s-triazyną utrzymaną w inny sposób.

Postępując w sposób wyżej opisany, lecz stosując jako rozpuszczalnik chlorobenzen, otrzymuje się 2,4-bis-izopropylamino-6-chloro-s-triazynę z wydajnością ilościową.

Przykład II. W dwulitrowej kolbie ze sztucznego tworzywa zaopatrzonej w mieszadło i termometr umieszcza się 1400 g trójkloroetyleny i 184,4 g (1 mol) chlorku cyjanurowego i do otrzymanego roztworu wkrapla się w ciągu 30 minut, w zakresie temperatur od –7°C do 0°C, 59,1 g (1 mol) I-rzędowej izopropylaminy. Następnie pod powierzchnię mieszaniny reakcyjnej wprowadza się mieszając w ciągu 30 minut, w temperaturze 0–5°C, 17 g (1 mol) bezwodnego amoniaku, po czym pod powierzchnię mieszaniny reakcyjnej, ciągle mieszając, wprowadza się bezwodną etylaminę w ilości 46,0 g (1,02 mola). Dodawanie etylaminy trwa 1 godzinę i w tym czasie ogranicza się chłodzenie zewnętrzne tak, aby temperatura mieszaniny wzrosła do 15–40°C. Następnie pod powierzchnię mieszaniny w temperaturze 40–55°C wprowadza się

w ciągu 30 minut nadmiar bezwodnego amoniaku w ilości 17,3 g (1,02 mola) i równocześnie dodaje się jeszcze 300 g trójkloroetyleny w celu rozcieńczania mieszaniny i umożliwienia dobrego wymieszania. Następnie dodaje się wody, oddestylowuje trójkloroetylen, odsącza produkt, przemywa go wodą i suszy. Otrzymuje się 202,7 g produktu o temperaturze topnienia 172,5–174°C. Analiza wykonana metodą chlorkową wykazuje, że produkt zawiera 99,8% 2-etyloamino-4-izopropylamino-6-chloro-s-triazyny, natomiast przybliżony skład produktu określony na podstawie chromatografii gazowej i cienkowarstwowej jest następujący:

92% 2-etyloamino - 4-izopropylamino-6-chloro-s-triazyny
6% 2,4-bis-izopropylamino-6-chloro-s-triazyny
1% 2-amino-4-izopropylamino-6-chloro-s-triazyny
1% 2-amino-4-etyloamino-6-chloro-s-triazyny.

Przykład III. W reaktorze umieszcza się 92,2 g (0,5 mola) mialko rozdrobnionego chlorku cyjanuru oraz 1400 g toluenu i w ciągu 40 minut, mieszając w temperaturze –5°C, na powierzchnię mieszaniny reakcyjnej wkrapla się 29,6 g (0,5 mola) bezwodnej izopropylaminy. Następnie w ciągu 40 minut, w temperaturze –5°C, pod powierzchnią mieszaniny wprowadza się amoniak w ilości 8,5 g (0,5 mola), po czym w ciągu 45 minut w temperaturze 15–20°C wkrapla się dwuetylaminę w ilości 36,6 g (0,5 mola) i roztwór ponownie nasycam amoniakiem, wprowadzając go pod powierzchnię w ilości 8,5 g (0,5 mola) w ciągu 45 minut. Osad odsącza się, przemywa wodą i miesza z produktem otrzymanym przez odparowanie przesącza, otrzymując techniczną 2-dwuetylamino-4-izopropylamino-6-chloro-s-triazynę o temperaturze topnienia 73–75°C, z wydajnością wynoszącą 96% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. W celu zilustrowania zdolności reagowania chlorku cyjanuru z amoniakiem bez udziału chlorowodoru silnej aminy alifatycznej przeprowadza się następującą próbę. W kolbie z mieszadłem umieszcza się 1400 g trójkloroetyleny 92,2 g (0,5 mola) mialko rozdrobnionego chlorku cyjanuru i w ciągu 1 godziny w temperaturze 0–5°C pod powierzchnię mieszaniny wprowadza się mieszając 17 g (1 mol) amoniaku, po czym w ciągu 1 godziny w temperaturze 40–50°C dodaje się 59,1 g (1,0 mola) izopropylaminy. Do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się wody, oddestylowuje rozpuszczalnik i odsącza osad. Otrzymuje się 94 g produktu o temperaturze topnienia 134,5–136,5°C, zidentyfikowanego na podstawie chromatografii cienkowarstwowej jako 2-amino-4-izopropylamino-6-chloro-s-triazyna, a analiza produktu przeprowadzona elementarną techniką chlorkową wykazuje, że produkt zawiera 96,4% tego związku. Poza tym produkt zawiera 4,6% chlorku amonu i 0,2% wody. Wydajność surowego produktu na podstawie analizy wynosi 97,4% wydajności teoretycznej.

Przykład V. Do mieszaniny 900 g bezwodnego metyletyloketonu i 184,4 g (1 mol) chlorku cyjanurowego dodaje się mieszając w ciągu 30 minut, w temperaturze –7°C–0°C, 59,1 g (1 mol) bezwodnej izopropylaminy. Do mieszaniny wprowadza się w ciągu 30 minut, w temperaturze 0°C, 17 g (1 mol)

amoniaku, po czym przez mieszaninę przepuszcza się kolejno bezwodną etyloaminę w ilości 45,1 g (1 mol), w ciągu 1 godziny, w temperaturze 20°C—38°C oraz amoniak w ilości 17 g (1 mol) w ciągu 30 minut w temperaturze 40°C—55°C. Następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik, produkt rozciera z wodą w celu usunięcia soli nieorganicznych, filtruje i suszy w temperaturze 50°C. Otrzymuje się 202 g produktu zawierającego 2 g chlorku amonowego oraz następujące związki:

29,4 g 2,4-bis-izopropylamino-6-chloro-s-triazyny
164,8 g 2-etyloamino-4-izopropylamino-6-chloro-s-triazyny

5,8 dwu 2-amino-4-alkilamino-6-chloro-s-triazyn.

Wydajność dwóch pierwszych produktów (194,2 g) w przeliczeniu na 2-etyloamino-4-izopropylamino-6-chloro-s-triazynę wynosi 90,6%.

Przykład VI. W celu otrzymania atrazyny, to jest handlowego produktu zawierającego 2-etyloamino-4-izopropylamino-6-chloro-s-triazynę zanieczyszczoną produktami ubocznymi, stosuje się niżej podane reagenty i warunki procesu.

Reagenty i rozpuszczalnik	Liczba moli	Ilość w gramach	Warunki dodawania
Trójchloroetylen	—	2000	wprowadzany do reaktora w pierwszej kolejności
Chlorek cyjanuru	0,5	92,2	w temperaturze pokojowej
Izopropylamina bezwodna	0,5	29,6	w temperaturze —5°C w ciągu 40 minut
Amoniak (pierwsze dodanie)	0,5	8,5	w temperaturze —5°C w ciągu 40 minut
Etyloamina bezwodna	0,5	23,0	pierwsze 2% w temperaturze 0°C, reszta w temperaturze 30°C—35°C w ciągu 1 godziny

Amoniak (drugie dodanie)	0,5	8,5	w temperaturze 40°C w ciągu 40 minut
--------------------------	-----	-----	--------------------------------------

Produkt reakcji wyosabia się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie. Otrzymuje się 106,2 g produktu zawierającego tylko 0,3 g chlorku amonowego i wody. Analiza 105,9 g produktu przeprowadzona metodą chromatografii gazowej i chromatografii cienkowarstwowej wykazuje następujący skład:

1,7 g 2,4-bis-izopropylamino-6-chloro-s-triazyny
103,3 g 2-etyloamino-4-izopropylamino-6-chloro-s-triazyny

0,7 g 2,4-bis-etyloamino-6-chloro-s-triazyny
0,2 g 2-amino-4-izopropylamino-6-chloro-s-triazyny.

Wydajność pierwszych trzech produktów w przeliczeniu na atrazynę wynosi 98,1%. Ilość pochodnych 2-aminowych wynosi mniej niż około 0,2% ogólnej ilości otrzymywanych triazyn.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 2,4-alkilamino-6-chloro-s-triazyn o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ i R₂ oznaczają niższy rodnik alkilowy, a R₃ i R₄ oznaczają atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy, na drodze reakcji chlorku cyjanuru, w środowisku obojętnego rozpuszczalnika organicznego, z niższą I- lub II-rzędową alkilaminą, w ilościach odpowiednich dla podstawienia pierwszego atomu chloru w chlorku cyjanuru grupą alkilaminową i następnie reakcji otrzymanego produktu z niższą I- lub II-rzędową alkilaminą w ilościach odpowiednich dla podstawienia drugiego atomu chloru w jednoalkilaminodwuchloro-s-triazynie przez grupę alkilaminową, **znamienny tym**, że zarówno w pierwszym jak i w drugim etapie procesu do mieszaniny reakcyjnej jako środek wiążący kwas wprowadza się bezwodny amoniak w ilościach stechiometrycznych w stosunku do ilości użytej alkilaminy lub też w drugim etapie w ilości przewyższającej ten stosunek stechiometryczny.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się organiczny rozpuszczalnik nie mieszający się z wodą.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że etap pierwszego dodawania alkilaminy do chlorku cyjanuru i pierwszego dodawania amoniaku prowadzi się w temperaturze —20°C do —50°C, a etap ponownego dodawania alkilaminy i amoniaku w temperaturze 10°C—90°C.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodawanie niższej I- lub II-rzędowej alkilaminy prowadzi się równocześnie z wprowadzeniem bezwodnego amoniaku.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że w wymienionych operacjach stosuje się stechiometryczne ilości reagentów.

6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że wymienione operacje przeprowadza się w środowisku bezwodnym.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się środowisko nie mieszające się z wodą.

8. Odmiana sposobu według zastrz. 1, w od-

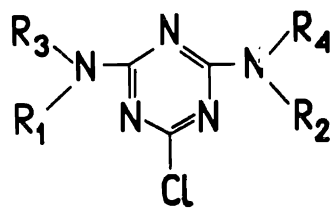
niesieniu do wytwarzania związków o wzorze 1, w którym grupy aminowe o wzorach 2 i 3, w których R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie, są identyczne, **znamienna tym**, że chlorek cyjanuru w obojętnym rozpuszczalniku organicznym poddaje się reakcji z niższą I- lub II-rzędową alkiloaminą w ilościach odpowiednich dla podstawienia dwóch atomów chloru w chlorku cyjanuru przez grupy alkiloaminowe i do mieszaniny reakcyjnej wprowadza bezwodny amoniak w ilościach co najmniej stechiometrycznie koniecznych dla zakończenia

reakcji chlorku cyjanuru z niższą I- lub II-rzędową alkiloaminą, po czym wyosabnia się otrzymana 2,4-alkiloamino-6-chloro-s-triazynę.

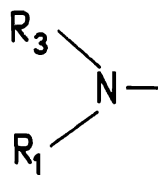
9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako środowisko reakcji stosuje się bezwodny obojętny rozpuszczalnik organiczny.

10. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalnik nie miesający się z wodą.

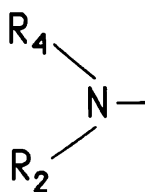
11. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 10—90°C.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3