

444058

52 ENE. 1978

Int. Cl. C07D

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE 2-CLORO-
-S-TRÍACINA SUBSTITUIDA", a favor de la firma italiana
RUMIANCA S.p.A., residente en Corso Montevécchio 39,
TURIN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la producción de cloro-amino-s-triacinas, en particular de 2-cloro-s-triacina substituida en, por lo menos, una de las dos posiciones 4 y 6 del núcleo triacínico con un grupo amínico.

5.

Según se sabe, estos compuestos constituyen, aparte de un grupo muy importante de herbicidas, también, contemporáneamente, productos intermedios útiles para la producción de otros herbicidas, pesticidas, colorantes, agentes blanqueadores activos y otras sustancias.

10.

Por consiguiente, se ha dedicado particular atención, en el arte, al desarrollo de procedimientos simples y económicos para obtener estos compuestos, con elevado rendimiento y pureza.

5. La preparación de estos compuestos a partir del cloruro cianúrico y aminas en presencia de un aceptor de ácidos es ya conocida en el arte, (por ejemplo: W. Pearlman y G.K. Banks: J.Am.Chem.Soc., 70, 3726, 1948), y es una de las mas utilizadas.
10. En el arte se ha propuesto una serie de métodos para obtener a partir de cloruro cianúrico y amina la 2-cloro-s-triacina substituída en, por lo menos, una de las posiciones 4 y 6 del núcleo triacínico con un grupo amínico y se diferencian, sobre todo, en el medio donde se lleva a cabo la reacción.
15. Así pues, la reacción puede llevarse a cabo en agua, en donde se adicionan apropiados agentes tensoactivos, para obtener una buena suspensión del cloruro cianúrico finamente dividido. Sin embargo, este procedimiento no es utilizable a escala industrial debido a que las velocidades de la reacción son demasiado lentas.
20. Se ha recurrido también a un medio monofásico acuoso tal como agua/acetona, o agua/dioxano, en donde el disolvente orgánico en el que es soluble el cloruro cianúrico es completamente miscible con el agua. Sin embargo, este medio presenta ciertos inconvenientes no despreciables debido, sobre todo, a la formación de productos indeseables, tales como triamino-s-triacina y productos de hidrólisis que hacen que disminuya notablemente el rendimiento del producto deseado.
- 25.



Además, la recuperación del producto deseado de estas mezclas de reacción es bastante complicada y antieconómica.

Otro inconveniente radica en que la recuperación final del disolvente es incompleta y en que ello aumenta adicionalmente el coste del procedimiento.

Por último, para evitar la formación de productos indeseados originados por la hidrólisis se requieren temperaturas muy bajas, inferiores a 0° y hasta -15°C , lo que en la industria crea problemas no desdeñables.

Asimismo puede recurrirse a un medio bifásico acuoso tal como agua/tetracloruro de carbono, agua/tolueno, o agua/clorobenceno, en donde el disolvente orgánico, en el que es soluble el cloruro cianúrico es prácticamente inmisible con el agua.

Sin embargo, aún este procedimiento es de escaso interés a escala industrial debido, sobre todo, a que las velocidades de reacción son excesivamente lentas.

Se han propuesto también sistemas bifásicos acuosos, tales como agua/metil-etil-cetona, agua/metil-propil-cetona o agua/dietil-cetona, en donde el disolvente orgánico, en el que es soluble el cloruro cianúrico, es parcialmente soluble en agua.

Aún en este caso, como en todos los otros medios que comprenden agua, la reacción entre cloruro cianúrico y amina debe efectuarse a temperaturas bastante bajas, siempre inferiores a 0°C , para evitar la hidrólisis del cloruro cianúrico, lo que conduce a la presencia de productos contaminantes de difícil y costosa separación.



Ello implica una serie de dificultades debido a la naturaleza exotérmica de la reacción y al peligro consiguiente de sobrecalentamiento y, por consiguiente, de reacciones secundarias indeseables, así como a complicaciones técnicas para el mantenimiento de estas condiciones.

5.

En particular, debido a la dificultad de mantener mediante simple refrigeración externa, las condiciones de temperatura homogénea en el interior del reactor, podría ser necesario proceder a la directa adición de hielo en el interior del medio de reacción.

10.

Sin embargo, ello implica repercusiones bastante negativas sobre la sencillez y economía del procedimiento.

Además, siempre que se recurre a un disolvente parcialmente miscible en agua no resulta fácil recuperar el disolvente en forma anhidra para un reciclaje económico de éste.

15.

Por otra parte el empleo de medios no acuosos para la reacción de cloruro cianúrico con las aminas, por ejemplo el empleo de tetracloruro de carbono, tolueno o clorobenceno, aún cuando se ha sugerido en la literatura, no ha resultado de aplicación industrial práctica.

20.

Ahora se ha descubierto un nuevo procedimiento para la producción de 2-cloro-s-triacinas substituídas en, por lo menos, una de las posiciones 4 y 6 del anillo triacínico con un grupo amínico, lo que permite superar los inconvenientes del arte anterior de forma sencilla y económicamente ventajosa.

25.

Así pues, el invento proporciona un procedimiento para la producción de 2-cloro-s-triacina substituída en, por



lo menos, una de las posiciones 4,6 del anillo triacínico con un grupo amínico, mediante reacción en un medio de agua/líquido orgánico entre cloruro cianúrico y una amina en presencia de hidróxido sódico, que se caracteriza por:

5. - alimentar contemporáneamente y por separado una solución acuosa de una amina primaria o secundaria y una solución acuosa de hidróxido sódico en un medio reaccional que contenga una solución de cloruro cianúrico en un líquido orgánico inmiscible o parcialmente miscible en agua, con un punto de ebullición comprendido entre 60 y 130°C,
10. - ajustar la velocidad de alimentación de las soluciones de amina y de hidróxido sódico de modo que se alimente por unidad de tiempo de 1,05 a 1,30 moles de amina por cada mol de hidróxido sódico;
15. - interrumpir la alimentación de la solución amínica cuando se alcanza en el medio reaccional una cantidad comprendida entre 1 y 2 moles de amina por mol de cloruro cianúrico;
20. - detener la alimentación de la solución de hidróxido sódico cuando se alcanza en el medio reaccional una cantidad de moles de hidróxido sódico igual o ligeramente superior a la cantidad de moles de amina alimentada;
- mantener durante el período de alimentación la temperatura del medio reaccional a un valor comprendido entre 5-15°C y 60-70°C; y
25. - recuperar la 2-cloro-s-triacina substituída resultante del medio reaccional.

Uno de los aspectos fundamentales del procedimiento del invento consiste en alimentar contemporáneamente y por



separado las dos soluciones al tiempo que se mantiene una velocidad de alimentación inferior del hidróxido.

Otro de los aspectos esenciales del presente invento consiste en mantener la velocidad de alimentación de la amina de 1,05 a 1,30 veces la velocidad de alimentación de NaOH, hasta que se alcanza en el medio reaccional una cantidad de 1 a 2 moles de amina por mol de cloruro cianúrico.

Otro de los aspectos esenciales del presente invento consiste en proseguir la alimentación de la solución de NaOH, una vez concluida la alimentación de la solución amínica, hasta que se alcanza en el medio reaccional una cantidad en moles de NaOH igual o ligeramente superior a la cantidad de moles de amina alimentada. Por lo general la cantidad en moles de NaOH no excede el 5% de la cantidad de moles de amina alimentada.

Otro de los aspectos esenciales del procedimiento del presente invento consiste en efectuar la reacción entre el cloruro cianúrico y la amina a una temperatura comprendida entre 5-15 y 60-70°C, al tiempo que se obtienen elevados rendimientos y pureza del producto final.

Este último es uno de los aspectos mas sorprendentes del procedimiento del invento debido a que tomando como base el arte conocido no sería posible que la reacción en cuestión excediera, en un medio de agua-líquido orgánico, especialmente en la parte inicial, una temperatura de 0-5°C sin que se produjeran reacciones de hidrólisis que hicieran descender el rendimiento y originaran la formación de productos secundarios indeseables que no pueden separarse sin recurrir a procedimientos complicados.



Según el procedimiento del presente invento no solo están prácticamente ausentes los fenómenos indeseables de hidrólisis, aún a una temperatura superior a 0°C, sino que la reacción se lleva a cabo a una temperatura que puede controlarse fácilmente, contrariamente a lo que sucede con la técnica de baja temperatura del arte anterior.

El procedimiento según el presente invento se aplica ventajosamente a la preparación de 2-cloro-s-triacina substituída en las posiciones 4 y 6 del anillo triacínico por dos grupos amínicos.

Cuando se desea fijar dos grupos amínicos idénticos en las posiciones 4 y 6 del anillo triacínico de la 2-cloro-s-triacina, la operación se lleva a cabo esencialmente tal como se ha indicado anteriormente.

Cuando se desea fijar dos grupos amínicos diferentes en las posiciones 4 y 6 del anillo triacínico se modifica el procedimiento procediendo como sigue:

- alimentar contemporáneamente y por separado en una primera etapa de la reacción una solución acuosa de una primera amina y una solución acuosa de hidróxido sódico en el medio reaccional citado;
- ajustar la velocidad de alimentación de dichas primera solución de amina y solución de hidróxido sódico de modo que se alimente, por unidad de tiempo, de 1,05 a 1,30 moles de dicha primera amina por cada mol de hidróxido sódico;
- detener la alimentación de dicha primera solución amínica cuando se alcanza en el medio reaccional una cantidad de 1 mol de amina por mol de ácido cianúrico;
- detener la alimentación de la solución de hidróxido sódico



- cuando se alcanza en el medio reaccional una cantidad de moles de NaOH igual o ligeramente superior a la cantidad de moles de amina alimentada;
5. - mantener durante el período de alimentación la temperatura del medio reaccional a un valor comprendido entre 5-15° y 20-25°C;
 - llevar el pH del medio reaccional a un valor inferior a 4 y recuperar de dicho medio reaccional la fase orgánica que contiene la 2,4-dicloro-6-amino-s-triacina resultante;
 10. - alimentar contemporáneamente y por separado en una segunda etapa de reacción una solución acuosa de una segunda amina distinta y una solución acuosa de hidróxido sódico en dicha fase orgánica recuperada,
 15. - ajustar la velocidad de alimentación de dichas soluciones de la segunda amina y de hidróxido sódico de modo que se alimente, por unidad de tiempo, de 1,05 a 1,30 moles de dicha segunda amina por cada mol de hidróxido sódico;
 20. - detener la alimentación de dicha segunda solución de amina cuando se alcanza en el medio reaccional una cantidad de 1 mol de dicha segunda amina por mol de 2,4-dicloro-6-amino-s-triacina;
 - interrumpir la alimentación de la solución de hidróxido sódico cuando se alcanza en el medio reaccional una cantidad de moles de hidróxido sódico igual o ligeramente superior a la cantidad de moles de la segunda amina alimentada;
 25. - mantener durante el período de alimentación la tempera-



tura del medio reaccional a un valor comprendido entre 20-25°C y 60-70°C; y

- recuperar del medio reaccional la 2-cloro-s-triacina substituída en las posiciones 4 y 6 con dos grupos amínicos distintos resultante.
- 5.

- Un aspecto esencial de esta modalidad consiste en el ajuste del pH del medio reaccional a un valor inferior a 4 y, de preferencia, de 2 a 3 y la separación subsiguiente de la fase acuosa de la fase orgánica al término de la primera etapa, debido a que ello afecta claramente la pureza del producto final. En efecto, en la fase acuosa se encuentran presentes vestigios de la amina utilizada en la primera etapa que no reacciona por completo con el cloruro cianúrico. Con la eliminación de esta amina se evita que pudiera reaccionar en la segunda etapa con la 2,4-dicloro-6-amino-s-triacina intermediaria para formar el producto simétrico indeseable.
- 10.
- 15.

- En el procedimiento del presente invento son utilizables una pluralidad de aminas, que varían según sea la naturaleza del producto deseado, es decir un herbicida, o un intermediario para otros productos tales como diversos pesticidas, colorantes, agentes blanqueadores activados y otros.
- 20.

- Por lo general, en el caso de herbicidas se utilizan aminas alifáticas con un reducido número de átomos de carbono, o aminas alicíclicas o aromáticas u otras aminas substituídas, tales como metilamina, etilamina, propilamina, isopropilamina, dimetilamina, n-butilamina, butilamina secundaria, butilamina terciaria, ciclohexilamina, gamma-metoxi-
- 25.



propilamina, beta-etoximetilamina, etanolamina,

Por ejemplo, el procedimiento según el presente invento puede aplicarse ventajosamente para la preparación de:

- 2-cloro-4,6-bis(etilamino)-s-triacina
- 5. 2-cloro-4,6-bis(isopropilamino)-s-triacina
- 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina
- 2-cloro-4-etilamino-6-dietilamino-s-triacina
- 2-cloro-4-etilamino-6-tercibutilamino-s-triacina

10. utilizando en calidad de aminas: etilamina, isopropilamina, tercibutilamina y dietilamina.

El líquido orgánico puede elegirse entre un gran número de compuestos orgánicos disolventes para el cloruro cianúrico y que tengan las características requeridas antes indicadas. Los compuestos orgánicos preferidos para la finalidad que se persigue son el tolueno, clorobenceno y el tetracloruro de carbono entre los no miscibles con el agua, y la metil-etil-cetona, la metil-propil-cetona y la dietil-cetona entre los parcialmente miscibles con agua.

15. 20. Convenientemente la cantidad de agua en dicho medio de agua-líquido orgánico que contiene cloruro cianúrico no debe exceder el 50% en peso y, de preferencia, debe estar comprendida entre 20 y 30% en peso, con respecto al peso de la mezcla de agua-líquido orgánico.

25. Una vez concluida la alimentación de la solución amínica se prosigue, por lo general, la alimentación de los hidróxidos sódicos hasta que se alcanza en el medio reaccional una cantidad en moles de NaOH comprendida entre la cantidad de moles de amina alimentada y un exceso del 5% con respecto a ésta y, de preferencia, hasta que dicha cantidad



en moles de NaOH excede entre el 2 y el 4% con respecto a la cantidad de moles de amina alimentada.

5. Una vez que ha concluido la alimentación de soluciones de amina y de hidróxido sódico la temperatura se mantiene, de preferencia, al valor alcanzado al final de la alimentación durante un período de, por lo menos, 5 minutos para completar la reacción. Un período superior a 15 minutos no aporta ninguna ventaja apreciable para los fines del presente invento.

10. La recuperación de la 2-cloro-s-triacina substituída puede efectuarse siguiendo cualquiera de las técnicas de separación conocidas.

15. En una modalidad ventajosa, cuando se utiliza un líquido orgánico capaz de formar un azeotropo de baja ebullición con el agua, primero se separa el líquido orgánico presente del medio reaccional, por lo general después de dilución con agua, mediante destilación azeotrópica con agua, y a continuación se separa la 2-cloro-s-triacina, suspendida en la solución residual, por ejemplo mediante filtración o
20. centrifugación.

En ciertos casos puede ser ventajoso adicionar, antes de llevar a cabo la destilación de líquido orgánico, pequeñas cantidades de un agente humectante como, por ejemplo, lignin-sulfonato, para evitar la formación de productos
25. aglomerados.

En otra modalidad ventajosa se procede primero a la dilución del medio reaccional con agua, que puede contener pequeñas cantidades de agentes humectante, y a continuación se separa la 2-cloro-s-triacina substituída suspendida



en el medio resultante, por ejemplo, mediante filtración o centrifugación.

5. Con respecto a los procedimientos ya conocidos en el arte para la preparación de 2-cloro-s-triacinas, el procedimiento según el presente invento ofrece muchas ventajas.

10. Operando según el procedimiento del presente invento además de los inconvenientes antes citados se evita también la necesidad de un cuidadoso control del pH durante la adición de hidróxido sódico.

15. Otras ventajas se derivan de los elevados rendimientos y también de la elevada pureza del producto final y de la posibilidad de reducir los volúmenes implicados y por consiguiente la utilización de reactores de tamaño reducido.

El invento se ilustrará ahora por medio de los ejemplos que siguen los cuales, sin embargo, no suponen limitación alguna del invento.

EJEMPLO 1.

20. Se utiliza un reactor de vidrio de 2 litros, equipado con un agitador, un termómetro y dos admisiones independientes para la alimentación de los reactivos. Este reactor se enfría exteriormente mediante circulación de salmuera.

25. En este reactor se disuelven inicialmente unos 184 g (1 mol) de cloruro cianúrico en unos 500 g de tolueno (punto de ebullición 110,6°C).

Tan pronto como se estabiliza la temperatura de la mezcla a +5°C, se adicionan, con vigorosa agitación, 84 g



de solución acuosa de isopropilamina (concentración de isopropilamina: 70% en peso, 1 mol de isopropilamina) y 134 g de una solución acuosa de hidróxido sódico (concentración de NaOH: 30% en peso, 1 mol de NaOH).

5. La adición de las dos soluciones se efectúa al mismo tiempo pero por separado a través de las dos admisiones del reactor.

10. Por otra parte las dos velocidades de alimentación se controlan de modo que la adición de solución de isopropilamina concluya al cabo de 25 minutos, mientras que la adición de solución de hidróxido sódico concluya al cabo de 28 minutos. Dicho de otro modo, la velocidad de alimentación de isopropilamina es 1,12 veces la del hidróxido sódico.

15. Durante la adición la temperatura aumenta de +5 a 20-22°C mientras que el pH de un valor inicial de 2-3 aumenta a un valor máximo de 9,5 para decrecer luego hasta 6-7.

20. Una vez terminada la adición se mantiene la mezcla bajo reacción durante 10 minutos mas a 20°C. A continuación se adicionan 200 g de ácido clorhídrico diluido (0,1% en peso) para llevar el pH del medio reaccional a un valor de alrededor de 2-3, se agita la mezcla durante 15 minutos, se decanta la mezcla después de detener la agitación y se descarga la fase acuosa.

25. Luego se adicionan con vigorosa agitación unos 90 g de una solución acuosa de etilamina (1 mol de etilamina, concentración de etilamina: 50% en peso) y unos 138 g de solución acuosa de hidróxido sódico (1,03 moles de NaOH, concentración de NaOH: 50% en peso) a la solución toluénica de 2,4-dicloro-6-isopropilamina-s-triacina que queda en el reac-



tor.

Esta segunda edición también se efectúa contemporáneamente y por separado siguiéndose el mismo procedimiento que en la primera edición.

5. Durante esta segunda edición se eleva la temperatura de 25 a 60°C, mientras que el pH llega al valor extremo de 11.

Después de mantenerse estas condiciones durante 10 minutos, en cuyo tiempo se completa la reacción, se adicionan 500 cc de agua, conteniendo 1 g de lignin-sulfonato de aluminio en calidad de agente humectante y se somete la masa a destilación a 100°C de forma que se elimine el tolueno en forma de azeotropo de tolueno/agua (punto de ebullición 85°C).

15. Se adicionan 750 cc de agua al residuo de destilación y se filtra la suspensión obtenida a 60°C.

Se lava el sólido separado hasta la completa eliminación del cloruro sódico. Después de secado en un horno a 100°C se obtienen 206 g de 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina (atracina) con un rendimiento, con referencia al cloruro cianúrico, igual al 96% y una pureza de alrededor del 99%.

EJEMPLO 2.

25. En un reactor similar al del ejemplo 1 se disuelven unos 184 g (1 mol) de cloruro cianúrico en 750 cc de tetracloruro de carbono (punto de ebullición 76,5°C), operando a la temperatura del ambiente.

Se adicionan con vigorosa agitación, al tiempo que se enfría mediante circulación de agua en la camisa, unos 84 g



de una solución acuosa de isopropilamina (1 mol de isopropilamina, contenido de isopropilamina: 70% en peso) y unos 134 g de una solución acuosa de hidróxido sódico (1 mol de NaOH, contenido de NaOH: 30% en peso).

5. Luego se repiten exactamente las otras operaciones tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Durante la reacción entre isopropilamina y cloruro cianúrico se mantiene la temperatura alrededor de 20-25°C.
10. Al cabo de 10-15 minutos de completada la adición de etilamina, durante cuyo tiempo la temperatura varía entre 20 y 55°C, se adicionan 750 cc de agua y se somete la masa a destilación a 70°C de modo que se separe por destilación un azeotropo de tetracloruro de carbono/agua (punto de ebullición 66°C, composición: 96% de CCl₄).
15. Después de completar las mismas operaciones que las del ejemplo 1, se obtienen 206 g de atracina con una pureza superior al 98% y un rendimiento de alrededor del 96%.

EJEMPLO 3.

20. Se repite el ejemplo 1 con los mismos reactivos y las mismas cantidades relativas y siguiendo sustancialmente el mismo procedimiento operativo, con la excepción de que el enfriamiento del reactor se obtiene por medio de agua corriente que circula en la camisa del reactor.
25. Durante la reacción entre el cloruro cianúrico y la isopropilamina se mantiene la temperatura a 20-25°C, mientras que durante la adición de etilamina se deja que se eleve de 20 a unos 55°C.
- Además, durante la adición de la solución de isopropilamina y de la solución de etilamina se controlan las



velocidades de alimentación de modo que sean iguales a 1,2 veces las de hidróxido sódico.

Se obtienen 204 g de atracina con pureza del 98% y un rendimiento igual a alrededor del 95%.

5. EJEMPLO 4.

Se utiliza una autoclave de acero inoxidable, 100 litros de capacidad, provista de agitador y termómetro, y con dos entradas independientes para la alimentación de los reactivos y camisa de refrigeración externa.

10. Inicialmente se disuelven en la autoclave unos 8 kg (alrededor de 43,4 moles) de cloruro cianúrico, a la temperatura del ambiente, en unos 25 Kg de tolueno.

Se enfría la masa por medio de circulación de salmuera en la camisa y se alimenta la autoclave, con vigorosa agitación, con unos 3,66 kg de solución acuosa de isopropilamina (unos 43,4 moles de isopropilamina, contenido de isopropilamina: 70% en peso) y unos 5,84 kg de solución acuosa de hidróxido sódico. (contenido de NaOH: 30% en peso, unos 43,8 moles de NaOH, que constituye un exceso de alrededor del 1% con respecto a la isopropilamina alimentada).

20. La adición de las dos soluciones se efectúa de forma contemporánea pero por separado a través de las dos entradas de la autoclave.

Además las velocidades de las dos alimentaciones se regulan de modo que la adición de la solución de isopropilamina termine en 45 minutos mientras que la solución de hidróxido sódico termine en 49 minutos.

25. De este modo la velocidad de alimentación de la isopropilamina es igual a 1,09 veces la del hidróxido sódico.



Las condiciones se controlan de modo que se mantenga la temperatura entre 20 y 25°C.

Una vez terminada la adición se mantiene la mezcla en reacción durante 15 minutos mas a 20°C.

5. A continuación se adicionan 7 litros de ácido clorhídrico diluido (0,1% en peso) de modo que se lleve el pH del medio reaccional a un valor de 2-3 aproximadamente. Al cabo de 15 minutos se interrumpe la agitación, se decanta la solución y se descarga la fase acuosa.
10. A la solución toluénica de 2,4-dicloro-6-isopropilamino-s-triacina que queda en la autoclave se adicionan con vigorosa agitación 3,90 kg de una solución acuosa de etilamina (alrededor de 43,4 moles de etilamina, contenido de etilamina del 50% en peso) y alrededor de 6,00 kg de una solución acuosa de hidróxido sódico (contenido de NaOH: 30% en peso, alrededor de 45 moles de NaOH, que constituye un exceso del 3,7% aproximadamente con respecto a la etilamina alimentada).
15. Esta segunda adición se efectúa también contemporáneamente en forma separada siguiendo el mismo procedimiento que en la primera adición y dejando que se eleve la temperatura de 20-25°C a 65°C.
20. Al cabo de 10-15 minutos, durante cuyo tiempo se completa la reacción, se enfría la masa y se adicionan 20 litros de agua conteniendo 40 g de lignin-sulfonato de aluminio.
25. Se centrifuga la suspensión obtenida y se seca el producto separado, después de lavarse hasta la eliminación del cloruro sódico, en una estufa a 110°C durante 10 horas. Se obtiene 9,0 kg de atracina con una pureza superior al 98% y un rendimiento del 94%.



El tolueno separado del agua por decantación puede volverse a utilizar todavía y reciclarse.

EJEMPLO 5.

5. Al igual que en el ejemplo 4 se disuelven en una autoclave unos 10 kg (alrededor de 54,2 moles) de cloruro cianúrico, a la temperatura del ambiente, en 30 kg de metil-etil-cetona (punto de ebullición 79,6°C).

10. Se adicionan, con vigorosa agitación, 4,56 kg de una solución acuosa de isopropilamina (alrededor de 54,1 moles de isopropilamina, contenido de isopropilamina: 70% en peso) y alrededor de 7,2 kg de una solución acuosa de hidróxido sódico (alrededor de 54,1 moles de NaOH, contenido de NaOH: 30% en peso).

15. La adición de las dos soluciones se efectúa al mismo tiempo pero por separado, de modo que la adición de la solución de isopropilamina termine al cabo de 21 minutos, mientras que la del hidróxido sódico en 25 minutos. De este modo la velocidad de alimentación de la isopropilamina es igual a 1,19 veces la del hidróxido sódico.

20. Las condiciones se controlan de modo que se mantenga la temperatura entre 20 y 25°C.

25. Después de terminada la adición se mantiene la mezcla en reacción durante 15 minutos mas a 25°C. A continuación se adicionan 8 litros de ácido clorhídrico diluido (0,1% en peso) de modo que el pH del medio reaccional se lleve hasta un valor de 2-3. Al cabo de unos 15 minutos se detiene el agitador, se decanta la solución y se descarga la fase acuosa.

Siguiendo el procedimiento de la primera adición



5. y dejando que se eleve la temperatura de 20-25°C a 65°C, se adicionan con vigorosa agitación a la solución que queda en la autoclave unos 4,88 kg de una solución acuosa de etilamina (alrededor de 54,1 moles de etilamina, contenido de etilamina: 50% en peso) y unos 7,5 kg de una solución acuosa de hidróxido sódico (contenido de NaOH: 30% en peso, 56,2 moles de NaOH, lo que representa un exceso de alrededor del 3,8% con respecto a la etilamina alimentada).

10. Al cabo de 15 minutos se adicionan 20 litros de agua y se somete la masa a destilación a 100°C para separar el azeotropo de agua/metil-etil-cetona (temperatura de destilación 75-99°C).

15. Se centrifuga la suspensión obtenida y el producto separado, después de lavarse hasta la eliminación del cloruro sódico, se seca en una estufa a 100°C durante 10 horas.

Se obtienen 11,1 kg de atracina (rendimiento del 96% con una pureza superior al 98%).

EJEMPLO 6.

20. En un reactor de vidrio de 2 litros, similar al del ejemplo 1, enfriado con salmuera, se repite exactamente la prueba del ejemplo 1 sustituyendo el tolueno con la misma cantidad de metil-etil-cetona y manteniendo inalteradas las otras condiciones. De este modo se deja que se eleve la temperatura de la primera etapa (reacción de cloruro cianúrico con isopropilamina) desde los +5°C iniciales hasta 20-22°C y se mantiene a este nivel, después de completada la adición, durante 15 minutos mas, mientras que en la segunda etapa (reacción de etilamina) se deja que se eleve la temperatura hasta 60°C.



Se somete a destilación el producto de reacción final a 100°C de modo que se elimine el azeotropo de agua/metil-etil-cetona (temperatura de destilación: 75-99°C).

5. Se adicionan 750 g de agua al residuo y se filtra la suspensión a 60°C.

Se lava el sólido así recuperado hasta la eliminación del cloruro sódico y se seca en una estufa a 100°C durante 10 horas.

10. Se obtienen 206 g de atracina con una pureza igual al 99% y un rendimiento, referido al cloruro cianúrico, igual al 96%.

EJEMPLO 7.

15. Se repite la prueba del ejemplo 1, introduciendo no obstante, 184 g de cloruro cianúrico en un medio constituido por 750 cc de tolueno y 500 cc de agua. Se enfría el reactor por medio de circulación de salmuera en la camisa externa.

20. Tan pronto como se ha estabilizado la temperatura de la mezcla a 20°C se adiciona isopropilamina e hidróxido sódico en cantidades y bajo condiciones similares a las del ejemplo 1.

Una vez terminada la adición se deja que reaccione la mezcla durante 15 minutos más a 25°C con agitación.

25. A continuación se adicionan 100 g de ácido clorhídrico diluido (0,1% en peso) para llevar el pH del medio reaccional a un valor de alrededor de 2-3, se agita la masa durante 15 minutos, se detiene el agitador, se decanta la mezcla y se descarga la fase acuosa.

A la solución intermedia se adiciona etilamina e



hidróxido sódico en cantidades y bajo las condiciones todavía similares a las del ejemplo 1.

La temperatura se eleva de 20 a 55°C. Una vez concluida la adición se mantiene la mezcla reaccional durante 5. 10-15 minutos mas a 55°C.

A continuación se adiciona 750 cc de agua y se somete la masa a destilación a 100°C de modo que se separe el tolueno en forma de un azeotropo de tolueno/agua (punto de ebullición 85°C).

10. Se filtra la suspensión acuosa residual a 60°C y se lava el sólido separado hasta la completa eliminación del cloruro sódico.

Después de secado durante 10 horas en una estufa a 100°C, se obtienen 204 g de atracina con un rendimiento de 15. cloruro cianúrico igual al 95% y una pureza igual al 98,5%.

EJEMPLO 8.

Se introducen, por el orden expuesto, 184 g de 20. cloruro cianúrico y 590 g de tolueno en un reactor de vidrio de 2 litros enfriado con salmuera al igual que en el ejemplo 1.

Tan pronto como se estabiliza la temperatura de la 25. mezcla a +5°C se adicionan por separado, con vigorosa agitación, 180 g de una solución acuosa de etilamina al 50% en peso y 272 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 30% en peso.

La adición de las dos soluciones se efectúa contemporáneamente pero controlando la velocidad de las dos alimentaciones de modo que la adición de la solución de etilamina concluya al cabo de 20 minutos, mientras que la solución de



hidróxido sódico termine en 28 minutos. Dicho de otro modo, la velocidad de la alimentación de etilamina es igual a 1,25 veces la del hidróxido sódico.

5. Durante la adición se eleva la temperatura de +5°C a 52°C (a 20°C se descarga la salmuera), mientras que el pH alcanza al final un valor de 10-11.

Luego se adicionan 750 cc de agua, se enfría la masa a 20°C y se filtra la suspensión.

10. El sólido así recuperado se lava hasta la eliminación del cloruro sódico. Después de secado durante 10 horas en una estufa a 100°C, se obtienen 196 g de 2-cloro-4,6-bis-etilamina-s-triacina (simacina) con un rendimiento, referido al cloruro cianúrico, del 97% y una pureza superior al 99%.

15. EJEMPLO 9.

Al igual que en el ejemplo 1 se disuelven unos 184 g de cloruro cianúrico en 590 g de metil-etil-cetona en un reactor de vidrio de 2 litros.

20. Tan pronto como la temperatura de la mezcla se ha estabilizado a +5°C se adicionan, con vigorosa agitación, 136 g de una solución acuosa conteniendo 33% en peso de etilamina y 134 g de una solución acuosa de hidróxido sódico (30% en peso de NaOH).

25. La adición de las dos soluciones se efectúa contemporáneamente pero por separado y regulando las velocidades de las alimentaciones de modo que la adición de la solución de etilamina concluya al cabo de 25 minutos, mientras que la solución de hidróxido sódico termine en 28 minutos (relación de velocidades de 1,12:1).



Durante la adición se eleva la temperatura a 20-22°C, mientras que el pH, de un valor inicial de 2-3 se eleva a un valor máximo de 9,5 para disminuir luego a 6.

5. Después de completada la adición se mantiene la mezcla bajo reacción durante 10 minutos más a 20°C. A continuación se adicionan 200 cc de ácido clorhídrico diluido (0,1% en peso) de modo que se lleve el pH a alrededor de 2, se mantiene la agitación durante 15 minutos más, luego se detiene, se decanta la mezcla y se descarga la fase acuosa.

10. Se adicionan, con vigorosa agitación a la solución intermedia que queda en el reactor 105 g de solución acuosa conteniendo 70% en peso de dietilamina y 138 g de una solución acuosa de hidróxido sódico (30% en peso de NaOH).

15. Esta adición se efectúa también de forma contemporánea y por separado de igual modo que en la primera adición.

Durante esta segunda adición se eleva la temperatura de 25 a alrededor de 60°C, mientras que el pH alcanza al final un valor de 11.

20. El producto de reacción final se somete a destilación a 100°C, de modo que se separe el azeotropo de agua/metil-etil-cetona (temperatura de destilación 75-99°C).

25. Se adicionan al residuo 750 g de agua, se enfría luego a 20°C y se filtra la suspensión resultante. Se lava el sólido así obtenido hasta la eliminación del cloruro sódico y luego se seca en una estufa a 80°C durante 10 horas.

Se obtienen 220 g de 2-cloro-4-etilamino-6-dietilamino-s-triacina (trietacina) con un rendimiento del 96%, referido al cloruro cianúrico, y una pureza igual al 98%.



EJEMPLO 10.

Se procede como en el ejemplo 9, con la excepción de que se alimenta en la primera etapa 84 g de una solución acuosa de etilamina del 33% en peso y en la segunda etapa substituyendo la dietilamina por 105 g de una solución acuosa de butilamino terciario al 70% en peso.

5.

Al término de esta operación se obtienen 220 g de 2-cloro-4-etilamino-6-tercibutil-amino-s-triacina con un rendimiento del 96%, referido al cloruro cianúrico, y una pureza del producto igual al 98%.

10.

EJEMPLO 11.

Al igual que en el ejemplo 1, se disuelven 184 g de cloruro cianúrico en 500 g de tolueno en un reactor enfriado por salmuera.

15.

Tan pronto como se estabiliza la temperatura a +5°C se adicionan, con vigorosa agitación, 169 g de una solución acuosa de isopropilamina al 70% en peso y 272 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 30% en peso.

20.

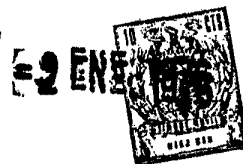
La adición de las dos soluciones se efectúa contemporáneamente pero regulando las velocidades de modo que la adición de la isopropilamina concluya al cabo de 20 minutos, mientras que la de hidróxido sódico concluya al cabo de 25 minutos (relación de velocidades de 1,25:1).

25.

Durante la adición la temperatura se eleva de +5°C a 52°C (a 20°C se descarga la salmuera), mientras que el pH alcanza un valor al final de 10.

Se adicionan 750 cc de agua y se enfría la masa a 20°C y se filtra la suspensión resultante,

El sólido así obtenido se lava hasta la eliminación



del cloruro sódico.

5. Se seca el producto en una estufa durante 10 horas a 100°C, con lo que se obtienen 221 g de 2-cloro-4,6-bis-isopropilamino-s-triacina (propacina), con un rendimiento, referido al cloruro cianúrico, del 96% y una pureza superior al 99%.

EJEMPLO 12 (comparativo)

10. Se repite la prueba descrita en el ejemplo 1 sin llevar el pH a 2-3 en la primera etapa y sin descargar la fase acuosa que se obtiene después de la adición de ácido clorhídrico.

15. En particular, después de obtener en la primera etapa un valor pH de 6-7 se deja que reaccione la mezcla durante otros 15 minutos mas a alrededor de 20°C y a continuación no se efectúa la adición del ácido clorhídrico, sino que se adicionan directamente y con vigorosa agitación 90 g de una solución acuosa de etilamina al 50% en peso y 138 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 30% en peso.

20. Después de llevar a cabo las otras operaciones descritas en el ejemplo 1 se obtiene atracina en cantidades y rendimiento sustancialmente iguales a los del ejemplo 1, pero con una pureza igual a alrededor del 94%.

= . =

REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 67013 A/75 del 3 de Enero de 1975.



- 1.- Un procedimiento para la producción de 2-cloro-s-triacina sustituida en, por lo menos, una de las posiciones 4,6 del anillo triacínico con un grupo amínico, mediante reacción en un medio de agua/líquido orgánico entre cloruro cianúrico y una amina en presencia de hidróxido sódico, caracterizado porque en su realización comprende:
5. - alimentar contemporáneamente y por separado una solución acuosa de una amina primaria o secundaria y una solución acuosa de hidróxido sódico en un medio reaccional que contenga una solución de cloruro cianúrico en un líquido orgánico inmiscible o parcialmente miscible en agua, con un punto de ebullición comprendido entre 60 y 130°C,
 10. - ajustar la velocidad de alimentación de las soluciones de amina y de hidróxido sódico de modo que se alimente por unidad de tiempo de 1,05 a 1,30 moles de amina por cada mol de hidróxido sódico;
 15. - interrumpir la alimentación de la solución amínica cuando se alcanza en el medio reaccional una cantidad comprendida entre 1 y 2 moles de amina por mol de cloruro cianúrico;
 20. - detener la alimentación de la solución de hidróxido sódico cuando se alcanza en el medio reaccional una cantidad de moles de hidróxido sódico igual o ligeramente superior a la cantidad de moles de amina alimentada;
 25. - mantener durante el período de alimentación la temperatura del medio reaccional a un valor comprendido entre 5-15°C y 60-70°C; y
- recuperar la 2-cloro-s-triacina sustituida resultante del medio reaccional.





- 2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se fijan dos grupos amino-
cos distintos en las posiciones 4 y 6 del anillo triacínico:
5. - alimentando contemporáneamente y por separado en una primera etapa de la reacción una solución acuosa de una primera amina y una solución acuosa de hidróxido sódico en el medio reaccional citado;
 10. - ajustando la velocidad de alimentación de dichas primera solución de amina y solución de hidróxido sódico de modo que se alimente, por unidad de tiempo, de 1,05 a 1,30 moles de dicha primera amina por cada mol de hidróxido sódico;
 15. - interrumpiendo la alimentación de dicha primera solución aminoica cuando se alcanza en el medio reaccional una cantidad de 1 mol de amina por mol de ácido cítrico;
 20. - interrumpiendo la alimentación de la solución de hidróxido sódico cuando se alcanza en el medio reaccional una cantidad de moles de NaOH igual o ligeramente superior a la cantidad de moles de amina alimentada;
 25. - manteniendo durante el periodo de alimentación la temperatura del medio reaccional a un valor comprendido entre 5-15° y 20-25°; - llevando el pH del medio reaccional a un valor inferior a 4 y recuperando de dicho medio reaccional la fase orgánica que contiene la 2,4-dicloro-6-amino-s-triacina resultante;
 30. - alimentando contemporáneamente y por separado en una segunda etapa de reacción una solución acuosa de una segunda amina distinta y una solución acuosa de hidróxido sódico en dicha fase orgánica recuperada;

2 ENERO 1956
SECRETARIA DE ECONOMIA

- ajustando la velocidad de alimentación de dichas soluciones de la segunda amina y de hidróxido sódico de modo que se alimente, por unidad de tiempo, de 1,05 a 1,30 moles de dicha segunda amina por cada mol de hidróxido sódico;
- 5. - interrumpiendo la alimentación de dicha segunda solución de amina cuando se alcanza en el medio reaccional una cantidad de 1 mol de dicha segunda amina por mol de 2,4-dicloro-6-amino-s-triacina;
- interrumpiendo la alimentación de la solución de hidróxido sódico cuando se alcanza en el medio reaccional una cantidad de moles de hidróxido sódico igual o ligeramente superior a la cantidad de moles de la segunda amina alimentada;
- 10. - manteniendo durante el período de alimentación la temperatura del medio reaccional a un valor comprendido entre 20-25°C y 60-70°C; y
- 15. - recuperando del medio reaccional la 2-cloro-s-triacina substituída en las posiciones 4 y 6 con dos grupos amínicos distintos resultantes.
- 3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque dicho pH del medio reaccional se lleva a un valor comprendido entre 2 y 3 al término de la primera etapa de reacción.
- 20. 4.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha amina primaria o secundaria se elige entre etilamina, isopropilamina, butilamina terciaria y dietilamina.
- 25. 5.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cantidad de agua en dicho medio de agua-líquido orgánico





no excede del 50% en peso.

5. 6.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho líquido orgánico se elige entre tolueno, clorobenceno, tetracloruro de carbono, metiletil-cetona, metil-propil-cetona y dietil-cetona.

10. 7.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se interrumpe la alimentación de la solución de hidróxido sódico cuando se alcanza en el medio reaccional una cantidad en moles de NaOH de la cantidad de moles de amina alimentada hasta un exceso del 5% con respecto a ésta.

15. 8.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque dicha cantidad en moles de NaOH es del 2 al 4% en exceso con respecto a la cantidad de moles de amina alimentada.

20. 9.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho medio reaccional se mantiene a la temperatura alcanzada al término de dicho período de alimentación durante un período comprendido entre 5 y 15 minutos.

25. 10.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha 2-cloro-s-triacina substituída se recupera del medio reaccional separando el líquido orgánico mediante destilación azeotrópica con agua y recuperando dicha 2-cloro-s-triacina substituída suspendida en la solución residual resultante.

11.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque





dicha 2-cloro-s-triacina substituída se recupera del medio reaccional diluyendo ésto con agua y separando la 2-cloro-s-triacina substituída suspendida en la solución resultante.

12.- Un procedimiento para la producción de 2-cloro-s-triacina substituída.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 2 Enero 1976.

P.a.

JAIME IGLESIAS

P. a.

Firmado: JOSE L. MORA

mpc.