

20 1978



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

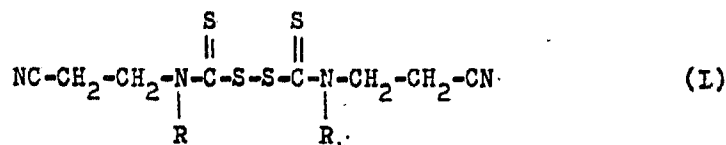
10 ES	11	NUMERO	466115	10 A 1
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	18 ENE. 1978	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
B 27 01 797.6	18 de Enero 1977	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 2,4,5-TRICLOROPIRIMIDINA		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
Gunther Beck Helmut Heitzer		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Gomez-Acebo		

El objeto de la presente invención es un nuevo procedimiento para la obtención de 2,4,5-tricloropirimidina.

El procedimiento se caracteriza porque diamidas del ácido N,N'-bis-(2-cianetil)-tioperoxidicarboxílico de fórmula



donde R significa un resto disociable bajo las condiciones de reacción, en caso dado en mezcla con un diluyente inerte, se hace reaccionar a temperaturas de 0 - 40°C, preferentemente 30 - 40°C, con más de 7 y menos de 13 átomos de cloro, especialmente con 11 moles de cloro y, a continuación, bajo ausencia de cloro, se sigue calentando a temperaturas de unos 100 hasta 150°C, especialmente 110 - 140°C.

En una forma de ejecución preferente se clora a temperaturas de unos 20°C hasta unos 40°C hasta terminar la reacción exotérmica y a continuación se sigue calentando, bajo ausencia de cloro, a temperaturas de 110 hasta 140°C.

Otra forma de ejecución preferente consiste en hacer reaccionar, antes de la reacción de cloración propiamente dicho, primeramente a 0 - 50°C, preferentemente 20 - 40°C, con hidrógeno clorado hasta terminar la reacción exotérmica.

Restos R adecuados, que son disociables bajo las condiciones de reacción, son especialmente alquilo inferior, preferentemente C₁-C₄-alquilo, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, además, alqueno inferior, especialmente C₂-C₄-alqueno, tal como alilo, pudiendo estos grupos estar también sustituidos, por ejemplo, por cloro, C₁-C₄-alcoxi ó fenilo, en caso dado sustituido.

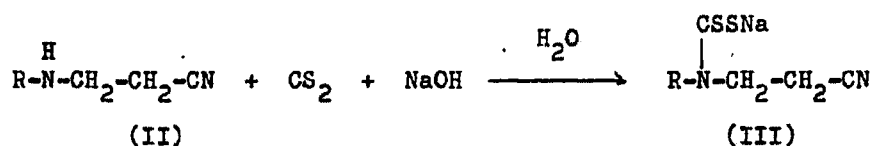
Restos adecuados de esta clase son, por ejemplo, cloroetilo, metoxietilo, bencilo, feniletilo, cloropropilo, dicloropropilo,

metoxipropilo. Tiene especial preferencia el metilo.

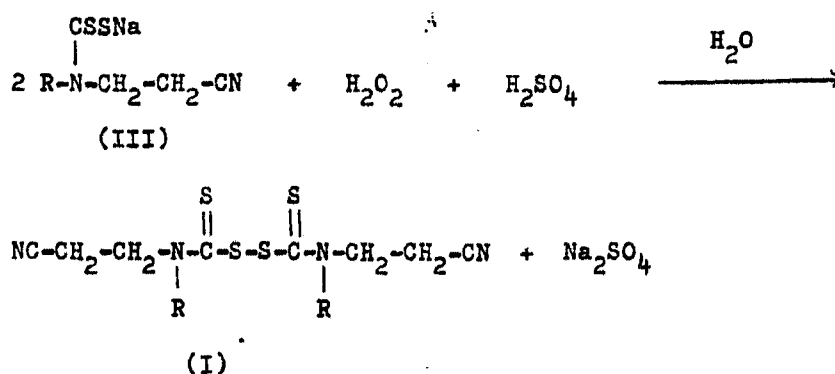
Además del cloro son naturalmente adecuados todos los agentes de cloración usuales que pueden disociar cloro bajo las condiciones de reacción.

5 Como ejemplos sean mencionados: dicloruro de azufre, cloruro sulfurílico, pentacloruro de fósforo.

Los compuestos de partida de fórmula (I) son solo en parte conocidos. Se pueden obtener sin embargo, fácilmente según las indicaciones en la literatura (por ejemplo, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 51, 319 (1967)) haciendo reaccionar según el siguiente esquema de fórmulas

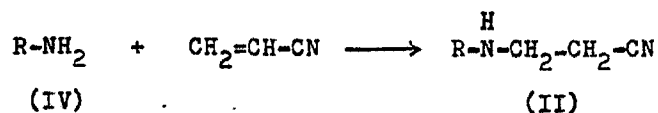


15 primeramente aminas cianetiladas (II), donde R tiene el significado arriba indicado, con sulfuro de carbono en lejía sódica acuosa a los ditiocarbamatos de fórmula (III) que, a continuación, por oxidación se transforman en los disulfuros de fórmula (I), por ejemplo, con peróxido de hidrógeno en ácido sulfúrico, según el siguiente esquema de fórmulas:



20 Las aminas cianetiladas (II) se obtienen, por ejemplo,

según el siguiente esquema de fórmulas:



adicionando aminas primarias (IV), donde R tiene el significado de arriba, a acrilonitrilo.

5 (Véase, por ejemplo, J. Am. Chem. Soc. 66, 725 (1944)

J. Am. Chem. Soc. 68, 1217 (1946)

J. Am. Chem. Soc. 78, 2573 (1956)

J. Heterocyclic Chem. 1, 260 (1964)).

Diamidas de ácido N,N'-bis(2-cianetil)-tioperoxidicarbo

10 xílico de fórmula (I) adecuadas son, por ejemplo:

diamida de ácido N,N'-bis(2-cianetil)-N,N'-dimetil-tioperoxidicarboxílico,

diamida de ácido N,N'-bis(2-cianetil)-N,N'-dietil-tioperoxidicarboxílico,

15 diamida de ácido N,N'-bis(2-cianetil)-N,N'-bis(2-cloroetil)-tioperoxidicarboxílico,

diamida de ácido N,N'-bis(2-cianetil)-N,N'-bis(2-metoxietil)-tioperoxidicarboxílico,

20 diamida de ácido N,N'-bis(2-cianetil)-N,N'-dipropil-tioperoxidicarboxílico,

diamida de ácido N,N'-bis(2-cianetil)-N,N'-dialil-tioperoxidicarboxílico,

diamida de ácido N,N'-bis(2-cianetil)-N,N'-bis(3-metoxipropil)-tioperoxidicarboxílico,

25 diamida de ácido N,N'-bis(2-cianetil)-N,N'-bis(2,3-dicloropropil)-tioperoxidicarboxílico,

diamida de ácido N,N'-bis(2-cianetil)-N,N'-dibutil-tioperoxidicarbo-

xilico,
 diamida del ácido N,N'-bis(2-cianetil)-N,N'-dibencil-tioperoxidicarboxílico,
 diamida del ácido N,N'-bis(2-cianetil)-N,N'-difeniletil-tioperoxidicarboxílico.

5

Los diluyentes, que son inertes bajo las condiciones de reacción, son todos los disolventes estables al cloro, por ejemplo, los hidrocarburos clorados alifáticos y aromáticos, tales como cloruro metilénico, cloroformo, tetraclorocarbono, 1,1,2,2-tetracloroetano, tetracloroetileno, 1,1,2,3,3-pentacloropropano, hexaclorociclopentadieno, octaclorociclopenteno, 1,2,4-triclorobenceno, pirimidinas cloradas, así como oxiclорuro de fósforo. Por lo general se emplean por parte en peso de (I) 0,5 hasta 20, preferentemente 1 hasta 10 partes en volumen de diluyente.

10

15

En el caso de que el agente de cloración represente un líquido bajo las condiciones de reacción, tal como por ejemplo, dicloruro sulfúrico o cloruro sulfurilico, se puede suprimir el empleo adicional de un diluyente inerte.

20

25

Al emplear cloro como agente de cloración transcurre la reacción inicialmente en forma fuertemente exotérmica. Por esta razón se trabaja convenientemente, especialmente cuando se trata de tandas grandes, hasta terminar la reacción exotérmica, con ningún exceso en cloro. Después de terminar la primera fase de cloración, de fuerte reacción exotérmica, se trabaja, para terminar la reacción lo antes posible, convenientemente con un exceso de cloro (lo que se aprecia en el color verde de los gases de salida de la cloración).

Al emplear otros agentes de cloración, por ejemplo, SCl₂, puede ser conveniente emplear un exceso desde el principio.

30

El procedimiento se realiza, en detalle, mezclando primeramente una diamida de ácido N,N'-bis(2-cloroetil)-tioperoxidicarbo-

xílico de fórmula (I), especialmente la diamida de ácido N,N'-bis-(2-cianetil)-N,N'-dimetil-tioperoxidicarboxílico con uno de los diluyentes mencionados, por ejemplo, cloroformo, a temperatura ambiente, y agregando a continuación el agente de cloración. El enfriamiento exterior y la dosificación del agente de cloración se ajustan aquí entre sí de manera que la reacción inicialmente fuertemente exotérmica no sea muy fuerte y no sobrepase los 40°C.

Si antes de la reacción de cloración se introduce gas clorhídrico a unos 20 - 30°C bajo enfriamiento hasta terminar la reacción exotérmica, transcurre la reacción de cloración a continuación algo menos fuerte y es de esta manera mas comodamente manejable.

Preferentemente se clora, después de terminada la introducción de HCl, a unos 30 - 40°C hasta que haya terminado totalmente la reacción exotérmica. A continuación se extrae en vacío por debajo de 40°C el cloro aún disuelto en la mezcla de reacción, así como el cloruro de azufre formado por la reacción de cloración y el residuo se calienta bien aun en vacío o a presión normal bajo exclusión de humedad hasta unos 120 - 130°C, con lo que se forma 2,4,5-tricloropirimidina. La 2,4,5-tricloropirimidina se separa destilativamente, por ejemplo, con ayuda de una columna de cuerpos de relleno revestidos de Ag, de aprox. 1 m de longitud. Se puede obtener facilmente en una pureza superior al 99 %.

Si se trabaja prescindiendo de un diluyente inerte con un agente de cloración líquido bajo las condiciones de reacción, tal como dicloruro de azufre, entonces se recomienda presentar este último y dosificar proporcionalmente el producto de partica (I) a 30 - 40°C.

La 2,4,5-tricloropirimidina se puede transformar por cloración en fase gaseosa (Patente británica 1 201 228) en tetracloropirimidina. La tetracloropirimidina es adecuada como componente reacti

vo para la obtención de colorantes reactivos (véase por ejemplo, patente belga nº 578 933). Además, la 2,4,5-tricloropirimidina posee propiedades fungicidas (véase la patente US nº 3 227 612).

Ejemplo

5 A través de una solución agitada de 100 g (0,314 moles) de diamida de ácido N,N'-bis-(2-cianetil)-N,N'-dimetil-tioperoxidicarboxílico en 500 cc de cloroformo puro se conduce entre 20 y 30°C, bajo enfriamiento, una fuerte corriente de HCl hasta terminar la reacción fuertemente exotérmica (tiempo necesario unos 15 minutos). A continuación se introduce bajo enfriamiento una corriente de cloro entre 30 y 10 40°C hasta terminar la reacción exotérmica (tiempo necesario, unos 45 minutos). El cloroformo y el cloruro de azufre formado en la reacción se extraen a través de un puente en vacío a la trompa de agua y el residuo sólido se calienta aún en vacío en el transcurso de aproximadamente una hora a 120 - 130°. Funde así el residuo bajo disociación de 15 cloruro metílico y bajo formación simultánea de 2,4,5-tricloropirimidina que a través de un puente se separa parcialmente por destilación. Para la separación total por destilación se eleva a continuación la temperatura del baño hasta 180°C. El destilado total se fracciona entonces en basto extrayéndose cloroformo y dicloruro de azufre a 20 Torr hasta una temperatura del baño de 100°C. El residuo que queda (101 g) se compone, según el cromatograma de gas, en un 90 % de 2,4,5-tricloropirimidina. Esto corresponde a un rendimiento de un 79 % de la teoría. Mediante rectificación en una columna de cuerpos de relleno 25 revestidos de Ag de 1 m de longitud se obtiene la 2,4,5-tricloropirimidina a un P.eb.₁₂ 94 - 96°C en una pureza superior al 99 %.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar

que las disposiciones anteriores son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

