

## Syntéza aryltio-s-triazínov

J. DRÁBEK, M. ŠKROBAL

*Výskumný ústav agrochemickej technológie, Bratislava-Predmestie*

Veľký počet heterocyklických dusíkatých zlúčenín je známy ako fungicídy. V praxi sa používajú imidazolíny a chinolíny [1, 2]. Sľubnými fungicídmi sa ukázali aj mnohé ďalšie dusíkaté heterocyklické zlúčeniny, ako substituované pyrazoly [3], fenotiazíny [4], ftalimidíny [5] a pyrimidíny [6], ako aj niektoré substituované symetrické triazíny [6—22].

Zo skupiny triazínov sa do praxe dostal ako veľmi účinný poľnohospodársky a priemyselný fungicíd 2-(*o*-chlóranylín)-4,6-dichlór-*s*-triazín (Dyrene, Kemat).

Na začiatku našej práce r. 1959 nebolo z literatúry nič známe o 2-aryltio-4,6-dichlór-*s*-triazínoch ani o ich fungicídnych vlastnostiach. Neskoršie sme však dostali do rúk prácu H. Koopmana a spolupracovníkov [23], v ktorej sú opísané niektoré nami pripravené zlúčeniny.

H. Koopman a spolupracovníci pripravili 2-aryltio-4,6-dichlór-*s*-triazíny reakciou príslušného tiofenolu s kyanúrchloridom za prítomnosti kolidínu ako činidla viažúceho kyselinu.

Nezávisle od uvedených autorov [23] sme pripravili a na fungicídnu účinnosť vyskúšali sedem 2-aryltio-4,6-dichlór-*s*-triazínov a tri 2,4-diaryltio-6-chlór-*s*-triazíny, z ktorých šesť nie je opísaných v literatúre.

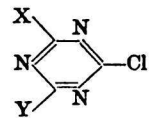
Na rozdiel od H. Koopmana sme uvedené zlúčeniny pripravili tak, že do suspenzie kyanúrchloridu v zmesi vody a acetónu sme pridali príslušný tiofenol a nakoniec sme reakčnú zmes zneutralizovali vypočítaným množstvom roztoku hydroxydu sodného. Tento postup dával vo všeobecnosti produkt len veľmi málo znečistený 2,4-diaryltio-6-chlór-*s*-triazínom. Ak sa použil postup, pri ktorom sa do suspenzie kyanúrchloridu pridával roztok príslušného alkalického tiofenolátu, získali sa produkty značne znečistené 2,4-diaryltio-6-chlór-*s*-triazínmi, z ktorých mnoho ráz nebolo možné príslušný 2-aryltio-4,6-dichlór-*s*-triazín v čistom stave izolovať.

Prehľad o pripravených 2-aryltio-4,6-dichlór-*s*-triazínoch a 2,4-diaryltio-6-chlór-*s*-triazínoch uvádzame v tab. 1. 2,4-Diaryltio-6-chlór-*s*-triazíny sa osobitne nepripravovali, ale sa len izolovali ako vedľajšie produkty reakcie tiofenolátov sodných s kyanúrchloridom.

Mimo rámca uvedenej skupiny aryltio-*s*-triazínov sme pripravili ďalších sedem substituovaných triazínov, ktoré sú takisto uvedené v tab. 1.

Podrobný rozbor fungicídnej účinnosti zlúčenín uvedených v tab. 1 presahuje rámec tejto práce. Ako však vyplýva z údajov v tab. 2, niektoré z nich sú

Tabuľka 1  
Prípravené s-triazíny a ich vlastnosti

			Výťažok v %	Bod topenia °C	Analýza				Poznámka	
					% Cl		% S		b. t. °C	(lit.)
	X	Y			vypo- čítané	zistené	vypo- čítané	zistené		
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S—	—Cl	94,2	72	27,47	27,61	12,42	12,54	72 — 73	[23]
2	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S—	—Cl	98,5	111	26,05	26,05	11,78	11,62	113,5	[23]
3	2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S—	—Cl	95,6	kvap. (surový produkt)	26,05	25,06	11,78	10,92	—	
4	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S—	—Cl	96,0	120	36,36	35,98	10,95	10,79	117 — 118	[23]
5	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S—	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S—	24,0	168	26,54	26,23	16,04	16,03	—	
6	2,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> S—	—Cl	93,5	110	43,36	42,91	9,80	9,98	—	
7	2,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> S—	2,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> S—	23,0	144	37,75	37,50	13,65	13,67	—	
8	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> S—	—Cl	65,0	182	57,67	55,88	7,45	7,81	—	
9	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> S—	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> S—	10,0	317	57,67	57,66	9,48	9,32	—	
10	2-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S—	—Cl	85,0	153	23,40	22,97	10,82	10,60	149	[23]
11	2,4,5-Cl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )—	—Cl	43,0	147	41,96	41,07	7,59	8,00	—	
12	2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> NH—	—Cl	62,0	162	22,21	21,74	10,04	10,41	—	
13	2,4,5-Cl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O—	—Cl	61,0	134,5	51,33	50,91	—	—	124 — 134 135 — 136	[7] [23]
14	2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH—	—Cl	95,6	164,5	27,80	27,64	—	—	157,5	[7]
15	2,4,5-Cl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O—	2,4,5-Cl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O—	34,0	187,5	49,02	49,28	—	—	—	
16	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> NH—	—Cl	63,0	65	21,28	20,69	% N 16,81	% N 16,56	65	[24]
17	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> NH—	—Cl	65,0	67	22,21	21,74	% N 13,35	% N 13,01	—	

extrénne silnými fungicídmí. Ich nevýhodou je ľahká hydrolyzovateľnosť vo vodnom prostredí.

Tabuľka 2

Fungicídna účinnosť zlúčenín uvedených v tab. 1 voči *Sclerotinia fructicola* pri testovaní sklíčkovou metódou [25]

Zlúčenina	ED <sub>50</sub> p. p. m.	Zlúčenina	ED <sub>50</sub> p. p. m.
1	0,20	10	0,24
2	0,22	11	52
3	0,42	12	22
4	0,47	13	10
5	> 1000	14	7,9
6	1,15	15	16,8
7	> 1000	16	1000
8	nestanovené	17	1000
9	nestanovené	—	—

Ako štandard sa v testoch použil 2-(*o*-chlóranylín)-4,6-dichlór-*s*-triazín (Dyrene), pri ktorom sa hodnota ED<sub>50</sub> za tých istých podmienok pohybovala v rozmedzí 0,75 — 3,9 p. p. m.

### Experimentálna časť

#### Príprava 2-(tiofenyl)-4,6-dichlór-*s*-triazínu (I)

18,4 g (0,1 mólu) kyanúrchloridu sa rozpustilo v 25 ml acetónu. Tento roztok sa pri teplote 0 až 5 °C za miešania prikvapkával do 100 ml vody. Po 5 minútach sa do reakčnej zmesi pridal roztok 11 g (0,1 mólu) tiofenolu v 25 ml acetónu. Reakčná zmes sa pri uvedenej teplote miešala 30 minút a pri tej istej teplote sa do nej prikvapkal roztok 4 g NaOH v 25 ml vody. Potom sa reakčná zmes ešte 30 minút miešala. Produkt sa z reakčnej zmesi vyextrahoval benzénom a benzén sa z neho vydestiloval. Uvedeným postupom sa získalo 24,3 g (94,2 %) látky o b. t. 58—65 °C. Surový produkt sa vyčistil dvojnásobnou kryštalizáciou z petroléteru.

Podobným postupom ako pri I sa pripravili tieto zlúčeniny: 2-(4-metyltiofenyl)-4,6-dichlór-*s*-triazín (kryštalizované zo zmesi petroléter—benzén); 2-(2-metyltiofenyl)-4,6-dichlór-*s*-triazín; 2-(4-chlórťiofenyl)-4,6-dichlór-*s*-triazín (kryštalizované zo zmesi benzén—petroléter); 2-(2-nitrotiofenyl)-4,6-dichlór-*s*-triazín (kryštalizované z benzénu); 2-dodecylamín-4,6-dichlór-*s*-triazín (kryštalizované z petroléteru); 2-oktadecylamín-4,6-dichlór-*s*-triazín (kryštalizované z petroléteru).

#### Izolácia 2,4-bis(4-chlórťiofenyl)-6-chlór-*s*-triazínu

9,2 g (0,05 mólu) kyanúrchloridu sa rozpustilo v 50 ml acetónu. Pri teplote okolo 0 °C sa tento roztok prikvapkával do 50 ml vody. Do vytvorenej suspenzie sa pri teplote 0 až 5 °C

pridal po kvapkách roztok pozostávajúci zo 7,25 g (0,05 mólu) *p*-chlórtiofenolu, 2,0 g NaOH a 30 ml vody. Po skončení prikvapkávania sa reakčná zmes miešala ešte 30 minút bez chladenia. Z reakčnej zmesi sa produkt vyextrahoval benzénom a benzén sa z produktu vydestiloval. Získalo sa 12,5 g surového produktu. Niekoľkonásobnou kryštalizáciou zo zmesi benzénu a petroléteru sa získalo 5 g (24 %) bielych kryštálov o b. t. 168 °C.

Obdobným postupom sa získal 2,4-bis(2,5-dichlórtiofenyl)-6-chlór-s-triazín.

*Príprava 2-pentachlórtiofenyl-4,6-dichlór-s-triazínu (A)*  
*a 2,4-bis(pentachlórtiofenyl)-6-chlór-s-triazínu (B)*

Tieto látky sa pripravili z 9,2 g (0,05 mólu) kyanúrchloridu, 14,1 g (0,05 mólu) pentachlórtiofenolu a 2,1 g NaOH postupom uvedeným pri I.

Získalo sa 19,0 g (88 % výťažok) surového produktu, z ktorého sa uvedené látky izolovali nasledujúcim spôsobom. Surový produkt sa rozpúšťal v benzéne (100 ml). Rozpustilo sa 14,0 g o b. t. 155—185 °C. Časť, ktorá sa v benzéne nerozpustila, mala b. t. nad 250 °C.

Časť o b. t. 155—185 °C prekryštalizovaním z benzénu poskytla kryštály o b. t. 182 °C (A).

Časť v benzéne ľahko rozpustná sa takisto kryštalizovala z benzénu. Získali sa kryštály o b. t. 317 °C (B).

*Príprava 2-(2,4,5-trichlórfenoxy)-4,6-dichlór-s-triazínu*  
*a 2,4-bis(2,4,5-trichlórfenoxy)-6-chlór-s-triazínu*

Postupom uvedeným pri príprave I sa z 18,4 g (0,1 mólu) kyanúrchloridu, 19,7 g (0,1 mólu) 2,4,5-trichlórfenolu a 4,1 g NaOH získalo 33 g (95,6 %) surového produktu.

Surový produkt sa kryštalizoval z benzénu. Získalo sa 17,3 g bielej kryštalickej látky, ktorá zložením zodpovedá 2,4-bis(2,4,5-trichlórfenoxy)-6-chlór-s-triazínu. Z kryštalizačného lúhu sa po zahutnení vylúčili kryštály, ktoré po prekryštalizovaní zo zmesi benzén—petroléter zložením zodpovedajú 2-(2,4,5-trichlórfenoxy)-4,6-dichlór-s-triazínu.

*Príprava 2-(N-metyl-2,4,5-trichlórbenzénsulfonamid)-*  
*-4,6-dichlór-s-triazínu*

Príprava sa uskutočnila z 15,5 g (0,84 mólu) kyanúrchloridu, 23 g (0,84 mólu) *N*-metyl-2,4,5-trichlórbenzénsulfonamidu a 3,5 g hydroxydu sodného postupom, uvedeným pri I.

Surový reakčný produkt sa rozpustil v benzéne (30 ml) za horúca. Po ochladení roztoku vykryštalizoval nezreagovaný *N*-metyl-2,4,5-trichlórbenzénsulfonamid. Kryštalizačný lúh po kryštalizácii sa odparil do sucha. Odparok sa za studena rozmiešal s roztokom NaOH a v lúhu nerozpustný zvyšok sa dôkladne premyl vodou. Po vysušení sa nerozpustná časť (15,3 g) prekryštalizovala zo zmesi petroléteru a benzénu. Získali sa biele kryštály o b. t. 147 °C.

*Príprava 2-(metylbenzénsulfonamid)-4,6-dichlór-s triazínu*

17,1 g (0,092 mólu) kyanúrchloridu sa rozpustilo v 150 ml benzénu. Do tohto roztoku sa pridalo 18,0 g (0,093 mólu) sodnej soli *o*-toluénsulfonamidu, rozotretej na prášok. Reakčná zmes sa 20 minút miešala pri normálnej teplote, potom sa 3 hodiny zahrievala

na 80 °C. Po ochladení sa sýtirovala. Zvyšok na filtri sa po vysušení rozmiešal s benzénom a z benzénového roztoku sa benzén vydestiloval. V destilačnej banke zostalo 16,4 g (62 %) kryštalickej látky, ktorá sa najprv prekryštalizovala zo zmesi benzénu a chloridu uhličitého, potom z benzénu. Získali sa bezfarebné kryštály o b. t. 162 °C.

### Súhrn

Syntetizovali sme sedem 2-aryltio-4,6-dichlór-*s*-triazínov a tri 2,4-diaryltio-6-chlór-*s*-triazíny. Lepšie výsledky pri príprave 2-aryltio-4,6-dichlór-*s*-triazínov sa dosiahli postupom, pri ktorom sa na kyanúrchlorid pôsobilo príslušným tiofenolom a reakčná zmes sa zneutralizovala hydroxydom sodným, než postupom, pri ktorom sa na kyanúrchlorid pôsobilo tiofenolátom alkalickým. 2,4-Diaryltio-6-chlór-*s*-triazíny sa osobitne nesyntetizovali, ale sa len izolovali ako vedľajšie produkty reakcie medzi tiofenolátmi sodnými a kyanúrchloridom. 2-Aryltio-4,6-dichlór-*s*-triazíny sú účinnými fungicídmi.

### СИНТЕЗ АРИЛТИО-*s*-ТРИАЗИНОВ

И. Драбек, М. Шкробал

Научно-исследовательский институт агрохимической технологии,  
Братислава-Пригород

Было получено семь 2-арилтио-4,6-дихлор-*s*-триазинов и три 2,4-диарилтио-6-хлор-*s*-триазина. Если для получения 2-арилтио-4,6-дихлор-*s*-триазинов действовать на цианурхлорид соответствующим тиофенолом с последующей нейтрализацией реакционной смеси гидратом окиси натрия, то достигаются лучшие результаты по сравнению с тем, если на цианурхлорид действовать щелочным тиофенолятом. Отдельный синтез 2,4-диарилтио-6-хлор-*s*-триазинов не производился, они выделялись в качестве побочных продуктов при реакции тиофенолята натрия с цианурхлоридом. 2-Арилтио-4,6-дихлор-*s*-триазины являются сильными фунгисидами.

### SYNTHESE DER ARYLTHIO-*s*-TRIAZINE

J. Drábek, M. Škrobal

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie,  
Bratislava-Predmestie

Es werden sieben 2-arylthio-4,6-dichlor-*s*-triazine und drei 2,4-diarylthio-6-chlor-*s*-triazine synthetisiert. Bessere Ergebnisse werden bei der Synthese der 2-arylthio-4,6-dichlor-*s*-triazine mit einem Arbeitsgange erhalten, bei welchem man das zuständige Thiophenol auf das Cyanurchlorid einwirken lässt, und zuletzt das Reaktionsgemisch mit Natriumhydroxyd neutralisierte, als wenn es auf das Cyanurchlorid mit Alkalischem Thiophenolat eingewirkt wurde. 2,4-Diarylthio-6-chlor-*s*-triazine wurden nicht getrennt synthetisiert, sondern als Nebenprodukte der Reaktion zwischen Natriumphenolaten und Cyanurchlorid isoliert. 2-Arylthio-4,6-dichlor-*s*-triazine erwiesen starke fungicide Eigenschaften.

## LITERATÚRA

1. Wellman R. H., McCallan S. E. A., *Contribs. Boyce Thompson Inst.* **14**, 151 (1946).
2. Rigler N. E., Greathouse G. A., *Ind. Eng. Chem.* **33**, 693 (1941).
3. McNew G. L., Sundholm N. K., *Phytopathology* **39**, 721 (1949).
4. Goldsworthy M. C., Green E. L., *Phytopathology* **29**, 700 (1939).
5. Ladd E. C., U. S. pat. 2 379 723 (1945).
6. Rader W. E., Monroe C. M., Whetstone R. R., *Science* **115**, 124 (1952).
7. Schuldt P. M., Wolf C. M., *Contribs. Boyce Thompson Inst.* **18**, 377 (1956).
8. Hill E. F., Woods E. C. H., U. S. pat. 2 820 032 (1958).
9. Ethyl Corporation, Brit. pat. 729 448 (1955).
10. Wolf C. N., U. S. pat. 2 728 767 (1956).
11. Wolf C. N., *Science* **121**, 61 (1955).
12. Pittsburgh Coke & Chemical Co., Švajč. pat. 334 639 (1959).
13. Ethyl Corporation, Brit. pat. 786 792 (1957).
14. Wolf C. N., U. S. pat. 2 824 823 (1958).
15. Wolf C. N., Ligett W. B., Nem. pat. (N. S. R.) 952 478 (1956).
16. Ethyl Corporation, Brit. pat. 728 675 (1955); Franc. pat. 1 068 029 (1955).
17. Nolan K. G., Hardy W. B., U. S. pat. 2 822 313 (1958).
18. Fontana P., Canova A., Casarini B., *Notis. malattie piante*, No. 35—36 (1956); *Chem. Abstr.* **51**, 15056 (1957).
19. Sasse K., Wegler R., Grewe F.; Deutsches Patentamt, Auslegeschrift (N. S. R.) 1026 563 (1956).
20. Schroeder H., Grundman Ch. J., U. S. pat. 2 880 207 (1957).
21. Deutsche Gold und Silber-Scheideanstalt, Deutsches Patentamt, Auslegeschrift 1 053 856 (1957).
22. Schroeder H., Grundman Ch. J., U. S. pat. 2 832 778 (1958).
23. Koopman H., Uhlenbroek J. H., Haack H. H., Daams J., Koopmans M. J., *Rec. trav. chim.* **78**, 967 (1959).
24. Thurston J. T., Dudley J. R., Kaiser D. W., Hechenbleikner I., Schaefer F. C., Holm-Hausen D., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2981 (1951).
25. Miller H. G., *Phytopathology* **39**, 245 (1949).

Do redakcie došlo 20. 6. 1962  
V revidovanej podobe 29. 3. 1963

*Adresa autorov:*

*Inž. Jozef Drábek, C. Sc., PhMr. Miroslav Škrobál, Výskumný ústav agrochemickej technológie, Bratislava-Predmestie.*