

(19) **KG** (11) **337** (13) **C1**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ ПРИ
ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(51)⁶ **C07D 285/34; A01N 43/88**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к предварительному патенту Кыргызской Республики

(21) 960498.1

(22) 31.07.1996

(31) P 4142571.5

(32) 21.12.1991

(33) DE

(46) 01.10.1999, Бюл. №3, 1999

(86) PCT/EP 92/02907 (15.12.1992)

(71)(73) БАСФ Акциенгезельшафт (DE)

(72) Апплер Хайнц (DE)

(56) Патент US №2838389, НПК 71-2,5, 1958

Патент FR №1229662, кл. A01N, C07D, 1960

Патент FR №1554038, кл. C07D, A01D, 1969

Патент JP №59210073 (84210073), кл. C07D 285/16, 1984

(54) Способ получения практически беспыльного гранулята из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона, практически беспыльный гранулят, способ обеззараживания почвы и способ борьбы с нематодами, зародышевыми растениями и почвенными грибами

(57) Изобретение относится к получению средства для обеззараживания почвы и борьбы с нематодами, зародышевыми растениями и почвенными грибами на основе практически беспыльного гранулята из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона посредством обменной реакции между метиламином, сероуглеродом и формальдегидом либо посредством обменной реакции между метиламмониевой солью N-метилдитиокарбаминовой кислоты и формальдегидом в присутствии, по крайней мере, одного диаминоалкилена формулы $R^1-NH-A-NH-R^2$, в которой R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют водород либо алкильную группу и А обозначает 1,2-этиленовый мостик, 1,3-пропиленовый мостик либо 1,4-бутиленовый мостик, причем эти мостики могут нести от одной до четырех C_1 - C_4 -алкильных групп. Данным способом получается практически беспыльный гранулят из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона, причем размер большинства гранул при определенных режимах реализации способа находится в пределах 400 - 500 мкм. 4 с. и 6 з.п. ф-лы, 2 пр.

Изобретение относится к получению средств для обеззараживания почвы, а

именно, к получению практически беспыльного гранулята из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона формулы 1, практически беспыльному грануляту из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона формулы 1, а также способу обеззараживания почвы и борьбы с нематодами, зародышевыми растениями и почвенными грибами с помощью этого гранулята.

Известен тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона формулы 1 (краткое наименование: дазомет), применяемый в сельском хозяйстве и садоводстве для обеззараживания почвы (Патент US №2838389, НПК 71-2,5, 1958), причем действующее вещество получается в виде тонко измельченного порошка, который содержит высокий процент действующего вещества в виде пыли, что снижает надежность его применения.

Известны (Патент FR №1229662, кл. A01N, C07D; 1960) способ получения производных тетрагидротиамидинтиона реакцией солей дитиокарбаматов аминов с солями минеральных кислот других аминов и с формальдегидом, способ (Патент FR №1554038 A01D, C07D 1969) получения агента, содержащего 3,5-диметил-1,3,5-2Н-тиадиазин-2-тион.

Известно (Патент JP №59 210073 (84 210073) Гранулированные производные тиадиазина, МПК: C07D 285/16, 1984, Химические рефераты, т. 102, 1985. - 624 с., реферат 102, 16683g) получение тиадиазинпроизводных, таких как тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона формулы 1 в виде гранулята, которое производят преобразованием эдуктов в присутствии эмульгатора (эмульген РР 150) и сульфата цинка. Полученный таким путем гранулят содержит 10 % зерен с диаметром от 200 до 300 мкм, 79 % зерен диаметром 100-200 мкм и 11 % зерен диаметром менее 100 мкм.

Однако при осуществлении этого способа в результате использования неорганической соли и эмульгатора могут возникнуть трудности при удалении водных маточных растворов.

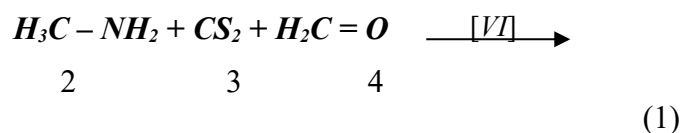
В основу изобретения положена задача создать более простой способ получения тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона формулы 1 в виде гранулята.

Найден способ получения практически беспыльного гранулята из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона формулы 1 посредством обменной реакции между метиламином формулы 2, сероуглеродом формулы 3 и формальдегидом формулы 4 либо посредством обменной реакции между метиламмониевой солью N-метилдитиокарбаминовой кислоты формулы 5 и формальдегидом формулы 4, отличающийся тем, что обменную реакцию осуществляют в присутствии, по крайней мере, одного диаминалкилена формулы 4

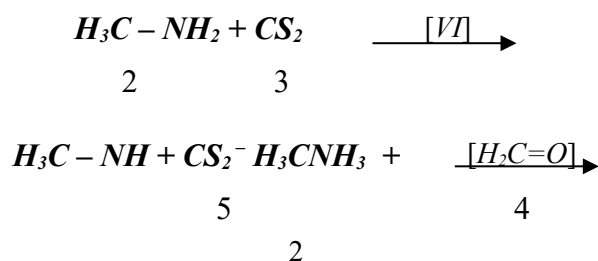


в которой R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют собой водород либо C_1 - C_4 -алкильную группу, а А обозначает 1,2-этиленовый, 1,3-пропиленовый либо 1,4-бутиленовый мостик, причем эти мостики могут нести от одной до четырех C_1 - C_4 -алкильных групп.

Обменная реакция протекает по следующей схеме

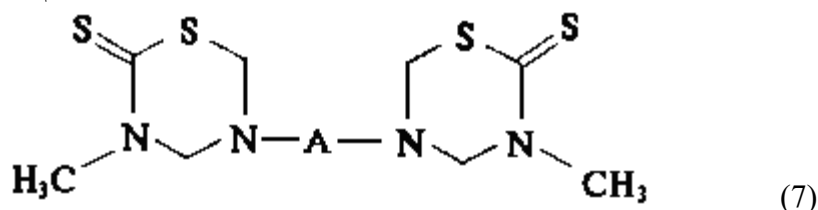


или

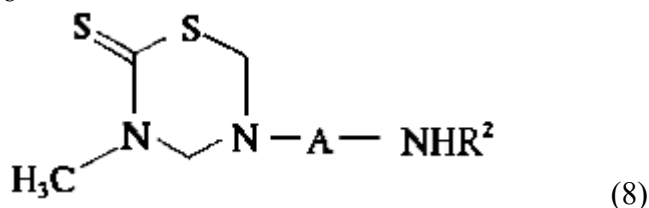


(1)

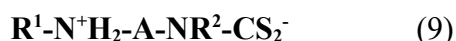
Способ мог бы базироваться на том, чтобы небольшие количества диаминоалкиленового соединения при обменной реакции с метиламином конкурировали между собой и чтобы вследствие этого - если радикалы R^1 и R^2 одновременно обозначают водород - могли образовываться, например, "димеры" формулы 7 или высшие "полимеры" действующего вещества



С помощью диаминоалкиленовых соединений, в которых R^1 или R^2 обозначают не водород, могли бы быть получены, например, побочные продукты со следующей структурой формулы 8



Диаминоалкиленовые соединения, в которых ни R^1 , ни R^2 не обозначают водород, могли бы, возможно, реагировать с сероуглеродом до нециклизованных продуктов со структурой формулы 9



Помимо вышеприведенных возможных побочных продуктов не исключена возможность получения также других структур.

Существенное значение, однако, имеет то, что и возможные побочные продукты, равно как и само действующее вещество обладали бы способностью выделять метилизотиоцианат. Тем самым побочные продукты, будучи использованными в виде гранулята, также могли бы способствовать повышению эффективности.

Получение соответствующего гранулята можно было бы объяснить тем обстоятельством, что наличие побочных продуктов, имеющих предположительно вышеприведенную структуру, хотя и является, с одной стороны, достаточным, чтобы препятствовать "запрограммированной" кристаллизации, с другой стороны, однако, подобные соединения настолько сходны по своим свойствам с самим действующим веществом, что могут образовывать "непрограммированный" конгломерат с кристаллами и тем самым образовывать требуемый гранулят.

Согласно изобретению способ осуществляют обычно в водном растворе либо с помощью одноступенчатого синтеза, либо его проводят в две ступени.

При проведении одноступенчатой реакции работают, как правило, следующим образом: сначала водный раствор из метиламина и диаминоалкилена обрабатывают сероуглеродом, после чего добавляют водный раствор формальдегида (аналогично способу, описанному в патенте US НПК 71-2,5, 1958).

При проведении обменной реакции в две ступени работают, как правило, следующим образом: сначала водный раствор из метиламина и диаминоалкилена обрабатывают сероуглеродом, после чего из раствора полученного карбамата 5 удаляют избыточный сероуглерод, а затем предварительно очищенный таким путем раствор добавляют в водный раствор формальдегида.

Так как обменные реакции сопровождаются выделением теплоты, т.е. являются экзотермическими, а, с другой стороны, как промежуточный продукт, так и действующее вещество отличаются термической нестабильностью, рекомендуется температуру реакции снижать за счет охлаждения.

Обменные реакции протекают в основном при температуре выше 10°C с достаточной Скоростью. При температуре выше 50°C происходит вполне заметное образование нежелательных продуктов распада. По этой причине обменные реакции осуществляют обычно при температуре в диапазоне от 10 до 40°C, предпочтительно от 15 до 30°C.

Если при одноступенчатой реакции эдукты 2 и 3 применяют по возможности в стехиометрических количествах по отношению друг к другу, то при синтезе, осуществляемом в две ступени, сероуглерод 3 используют, как правило, в избыточном количестве.

Независимо от метода проведения реакции формальдегид применяют обычно также с небольшим избытком по отношению к количеству метиламина 2.

С учетом применения согласно изобретению рассматриваются диамино-алкиленовые соединения формулы 4, в которых заместители имеют следующее значение: R¹ и R² независимо друг от друга обозначают водород и C₁-C₄-алкил, как метил, этил, пропил, 1-метилэтил, бутил, 1-метилпропил, 2-метилпропил и 1,1-диметилэтил, предпочтительно водород, метил и этил, прежде всего водород и метил; А обозначает 1,2-этиленовый мостик, 1,3-пропиленовый мостик либо 1,4-бутиленовый мостик, причем, эти мостики могут нести от одной до четырех указанных выше C₁-C₄-алкильных групп, предпочтительно одну или две метиловых группы.

Предпочтительными диаминоалкиленовыми соединениями формулы 4 являются:

1,2-диаминоэтилен,
1-(N-метиламино)-2-аминоэтилен,
1,2-ди-(N-метиламино)этилен,
1,2-диаминопропилен,
1-(N-метиламино)-2-аминопропилен,
1,2-ди-(N-метиламино) пропилен,
1,3-диаминопропилен,
1-(N-метиламино)-3-аминопропилен,
1,3-ди-(N-метиламино) пропилен,
1,2-диаминобутилен,
1-(N-метиламино)-2-аминобутилен,
1,2-ди-(N-метиламино)бутилен,
2,3-диаминобутилен,
2-(N-метиламино)-3-аминобутилен,
2,3-ди-(N-метиламино)бутилен,
1,4-диаминобутилен,
1-(N-метиламино)-4-аминобутилен и 1,4-(N-метиламино)бутилен.

Особенно предпочтительно применение 1,2-диаминоэтилена,

1-(N-метиламино)-2-аминоэтилена,

1,2-ди-(N-метиламино)этилена,

1,2-диаминопропилена,

1,2-ди-(N-метиламино) пропилена и

1-(N-метиламино)-2-аминопропилена, причем могут применяться как сами соединения в чистом виде, так и смеси этих соединений.

Обычно в реакционную смесь добавляют от 0.1 до 10 мол. % диаминоалкилена 4 по отношению к количеству используемого метиламина 2, предпочтительно такие добавки составляют 0.2-5 мол. %, прежде всего 0.5-1.5 мол. %.

Кроме того, благодаря введению дополнительных добавок затравочных кристаллов в этом процессе можно известным образом воздействовать на размеры гранул. Так, например, при очень большом количестве по отношению к эдуктам затравочных кристаллов можно было бы рассчитывать на получение маленьких гранул, тогда как очень малое количество затравочных кристаллов позволило бы получить гранулы большего

размера.

В качестве затравочных кристаллов применяют тонкодисперсный тетра-гидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тион 1 в количестве от 1.5 до 10 мол. %, предпочтительно от 2.5 до 7.5 мол. %, прежде всего от 3 до 6 мол. %, но отношению к 5, причем используют затравочные кристаллы с размером зерен (диаметр) менее 100 мкм. Обычно размер зерен на 90 % должен быть в диапазоне от 50 до 5 мкм. Особенно предпочтителен такой выбор размеров зерен, при котором частицы на все 100 % были бы менее 100 мкм, конкретнее, чтобы примерно 90 % имели размеры от 50 до 5 мкм и примерно 10 % были менее 5 мкм.

Для достижения максимально возможного равномерного распределения затравочных кристаллов в реакционной среде, начиная с момента их введения, добавку затравочных кристаллов в реакционную среду осуществляют преимущественно в виде водной суспензии.

Эту суспензию из затравочных кристаллов добавляют в водный раствор формальдегида, как при осуществлении одноступенчатой реакции, так и при обменной реакции, проводимой в две ступени.

На величину гранул, получаемых по способу согласно изобретению, кроме воздействия с помощью добавок затравочных кристаллов и выбора соответствующего количества диаминоалкилена 6, можно повлиять также еще скоростью введения участвующих в реакции веществ (раствора формальдегида при одноступенчатой реакции, или раствора карбамата при двухступенчатой обменной реакции); интенсивностью перемешивания участвующих в реакции веществ при реакции обмена и продолжительностью перемешивания участвующих в реакции веществ после окончания добавки формальдегида при одноступенчатой реакции, или раствора карбамата при двухступенчатой обменной реакции, причем указанные величины в силу их зависимости от количества используемых в реакции веществ, от геометрической формы реакционного сосуда и от метода перемешивания должны определяться согласно общепринятым принципам, известным каждому специалисту. Речь идет о следующей общеизвестной взаимозависимости: чем выше скорость введения добавок участвующих в реакции веществ, тем меньше размеры получаемых гранул; чем интенсивнее перемешивание участвующих в реакции веществ, тем меньше размеры получаемых гранул, причем эффект истирания может привести к тому, что продукт будет содержать большое количество мельчайших частиц, вследствие чего в продукте после сушки может образоваться пыль; чем дольше перемешивание после окончания добавок, тем выше эффект истирания и, следовательно, тем больше в продукте мельчайших частиц.

Гранулят, получаемый согласно изобретению, практически не содержит пыли, содержит димеры или высшие полимеры действующего вещества, причем в димерах или высших полимерах два не относящихся к одной и той же молекуле атома азота связаны друг с другом 1,2-этиленовым, 1,3-пропиленовым либо 1,4-бутиленовым мостиком, которые могут нести от одной до четырех C_1 - C_4 -алкильных групп.

Названный практически беспыльный гранулят пригоден для использования в качестве действующего вещества для обеззараживания почвы по известной методике, в том числе для борьбы с нематодами, зародышевыми растениями и почвенными грибами.

Примеры осуществления способа.

Пример 1.

Смесь, содержащую 111 г метиламина, 4.37 г этилендиамина, 1.24 г N-метилэтилендиамина и 520 мл воды, обрабатывали при перемешивании в диапазоне температур 20-30°C сероуглеродом в количестве 140.5 г. После окончания добавки реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при 25°C и затем добавляли воду до объема 800 мл. Полученный таким путем раствор добавляли при температуре в диапазоне 30-50°C в заранее приготовленную смесь из 410 г 30 %-ного водного раствора формальдегида и 400 мл воды.

Полученный тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тионовый гранулят

выделяли из маточного раствора, промывали и сушили. Диаметр полученных гранул на 80 % составлял от 400 до 500 мкм.

Пример 2.

Аналогично тому, как это описано в примере 1, сначала при температуре в диапазоне 30-50°C из 293.7 г 40 %-ного раствора метиламина (в воде, соответственно 117.5 г метиламина) и 2.25 г этилендиамина в 300 мл воды путем добавки 157.8 г сероуглерода приготовили раствор дитиокарбамата. После удаления непрореагировавшего сероуглерода добавляли воду до объема 800 мл.

После добавки полученного таким путем раствора в смесь из 322 г 40 %-ного водного раствора формальдегида, содержащую 15 г затравочных кристаллов (с размерами зерен 100 вес. % менее 100 мкм: приблизительно 90 вес. % в пределах 5-50 мкм и приблизительно 10 вес. % менее 5 мкм) и 90 мл воды, получили (после разделения, очистки и сушки) тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадазин-2-тионовый гранулят с диаметром гранул (все 100 % менее 400 мкм: приблизительно 90 вес. % частиц имели диаметр в пределах 100-400 мкм, и у менее, чем 10 вес. % диаметр был меньше 100 мкм).

Формула изобретения

1. Способ получения практически беспыльного гранулята из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-таадиазин-2-тиона (1) посредством обменной реакции между метиламином (2), сероуглеродом (3) и формальдегидом (4), либо посредством обменной реакции между метиламмониевой солью N- метилдитиокарбаминовой кислоты (5) и формальдегидом (4), отличающийся тем, что обметшую реакцию осуществляют в присутствии 0.1 - 10 мол. %, по отношению к (2), по крайней мере, одного диаминоалкилена формулы (6)



в которой R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют собой водород либо C_1 - C_4 -алкильную группу и А обозначает 1, 2-этиленовый мостик, 1,3-прониле новый мостик либо 1,4-бутиленовый мостик, причем эти мостики могут нести от одной до четырех C_1 - C_4 - алкильных групп.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что обменную реакцию осуществляют в присутствии тонкодисперсного тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5- таадиазин-2-тиона (1).

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что применяют, по крайней мере, один диаминоалкилен формулы (6)



в которой R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют собой водород, метил либо этил и А обозначает этиленовый мостик, который может в свою очередь нести одну или две метиловых либо этиловых группы.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что обменную реакцию осуществляют в присутствии 0.2 - 5 мол. % диаминоалкилена формулы (6) по отношению к (2).

5. Способ по п.2, отличающийся тем, что тонкодисперсный тетрагидро-3,5 - диметил-1,3,5-тиадазин-2-тион (1) применяют в количестве 1.5 - 10 мол. % по отношению к (5).

6. Способ по п.2, отличающийся тем, что тонкодисперсный тетрагидро-3,5- диметил-1,3,5-тиадазин-2-тион (1) имеет зерна размерами менее 100 микрон.

7. Способ по п.2, отличающийся тем, что тонкодисперсный тетрагидро-3,5- диметил-1,3,5-тиадазин-2-тион (1) применяют и виде водной суспензии.

8. Практически беспыльный гранулят из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадазин-2-тиона, отличающийся тем, что он содержит димеры или высшие полимеры действующего вещества, причем в этих димерах или высших полимерах два не

относящиеся к одной и той же молекуле (1) атома азота связаны друг с другом 1,2-этиленовым мостиком, 1,3-пропиленовым мостиком, либо 1,4-бутиленовым мостиком, которые могут нести от одной до четырех C_1 - C_4 -алкильных групп.

9. Способ обеззараживания почвы, отличающийся тем, что почву обрабатывают действенным количеством практически беспыльного гранулята из тетрагидро-3,5 -диметил-1,3,5 -тиадиазин- 2-тиона.

10. Способ борьбы с нематодами, зародышевыми растениями и почвенными грибами, отличающийся тем, что почву обрабатывают действенным количеством практически беспыльного гранулята из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона.

Составитель описания	Суртаева Э.Р. '
Ответственный за выпуск	Арипов С.К.

Кыргызпатент, 720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41, факс: (312) 68 17 03