

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **78100223.3**

Int. Cl.²: **C 07 D 251/28**

Anmeldetag: **23.06.78**

Priorität: **01.07.77 DE 2729762**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.01.79 Patentblatt 79/1

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL

Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft,**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
Bayerwerk,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

Erfinder: **Kysela, Ernst, Dr.,**
Auf dem Kamm 17,
D-5060 Bergisch-Gladbach 3 (DE)

Erfinder: **Klauke, Erich, Dr.,**
Eichendorffweg 8,
D-5068 Odenthal (DE)

Erfinder: **Schwarz, Herbert, Dr.,**
Florastrasse 12,
D-5090 Leverkusen 3 (DE)

Erfinder: **Dorlars, Alfons, Dr.,**
Mozartstrasse 32,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

Verfahren zur Herstellung fluorierter s-Triazine.

Verfahren zur Herstellung fluorierter s-Triazine, dadurch gekennzeichnet, daß man flüssiges s-Trichlortriazin oder ein flüssiges gemischt chloriert-fluoriertes s-Trichlortriazin mit wasserfreiem HF umsetzt.

EP 0 000 185 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
My/AB

Verfahren zur Herstellung fluorierter s-Triazine

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung fluorierter s-Triazine, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man flüssiges s-Trichlortriazin oder ein flüssiges gemischt chloriert-fluoriertes s-Triazin, insbesondere ein durch teilweise Fluorierung von s-Trichlortriazin erhaltenes Fluorierungsgemisch, bei Temperaturen von 50-160°C und Drucken von 2-30 bar, insbesondere 2-10 bar und ganz besonders 4-6 bar mit wasserfreiem HF umsetzt.
- 5
- 10 Die Reaktion kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Man erhält in Abhängigkeit von der verwendeten Menge HF gemischt-chloriert-fluorierte s-Triazine oder s-Trifluor-triazin. Im allgemeinen setzt man 0,5-10 Äquivalente HF pro Äquivalent auszutauschendes Chlor ein.

- 2 -

Bei Verwendung von 0,5 - 1 Äquivalent HF erhält man vorwiegend gemischt-chloriert-fluorierte s-Triazine, bei Verwendung von 1,3-3 Äquivalenten HF überwiegend s-Trifluor-triazin.

5 Die Reaktion wird im Einzelnen folgendermaßen durchgeführt:

In einer Druckapparatur wird bei einer Innentemperatur von ca. 150°C und 3-5 bar Stickstoff geschmolzenes s-Trichlor-triazin vorgelegt und im Verlauf von etwa 3 Stunden pro Äquivalent Chlor 0,5-10 Äquivalente HF zugepumpt.

10 Der während der Reaktion entstehende Chlorwasserstoff wird durch einen Rückflußkühler über ein Regelventil bei Drücken von 2-30, insbesondere von 2-10 bar, ganz besonders von 4-6 bar kontinuierlich entspannt. In einer bevorzugten Ausführungs-
15 weise läßt man mit dem Beginn der HF-Zuleitung bzw. nach Austausch von etwa 5-20 Äquivalentprozent Chlor die Innentemperatur auf 50 bis 130°C, insbesondere 90-110°C, sinken. Man behält diese Reaktionstemperatur durch Zuheizen bis Reaktions-
20 ende nach etwa drei Stunden bei, kühlt dann den Inhalt des Reaktors ab und rektifiziert das Reaktionsgemisch über eine Kolonne mit Rückflußkühler. Wasserfreie Flußsäure und alle übrigen möglichen Reaktionsprodukte lassen sich problemlos destillativ voneinander trennen.

Teilfluorierte s-Trihalogentriazine lassen sich ebenso in die Fluorierung einsetzen wie s-Trichlortriazin, sogar mit dem
25 Vorzug der günstigeren Dosiermöglichkeit, da alle teilfluorierten s-Trihalogentriazine bei Raumtemperatur flüssig sind; darüber hinaus kann man von Starttemperaturen ausgehen, die unter 150°C liegen.

- 3 -

Im Falle der kontinuierlichen Verfahrensweise wird zunächst wie oben geschildert verfahren. Sobald die jeweils gewünschte Reaktionstemperatur und/oder der erwünschte Umsatzgrad erreicht sind, wird zusätzlich neben wasserfreier Flußsäure geschmolzenes s-Trichlortriazin in die Reaktionsmischung gepumpt. Dabei werden die beiden Reaktionspartner Flußsäure und s-Trichlortriazin im gewünschten Verhältnis eingesetzt. Die ebenfalls kontinuierlich abgezogene Reaktionsmischung wird in einer Konti-
10 rektifikation getrennt.

Gemischt chlorierte-fluorierte s-Triazine und s-Trifluortriazin sind bekannte Verbindungen, die sich insbesondere für die Herstellung von Reaktivfarbstoffen und von herbiziden Wirkstoffen eignen.

Beispiel 1

Ein unter 5 bar Stickstoffdruck stehendes Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler und Regelventil wird mit 553 g geschmolzenem s-Trichlortriazin beschickt. Bei einer Innentemperatur von 150°C beginnt man 320 g wasserfreie Flußsäure über eine VA-Kapillare in die Schmelze mit einer Geschwindigkeit von ca. 150 g/h einzudosieren. Gleichzeitig stellt man die Kesselbeheizung ein und läßt die Innentemperatur von anfänglich 150°C auf 100°C fallen und hält dann bis Reaktionsende auf diesem Wert. Die entstehende HCl wird bei einem Entspannungsdruck von 6 bar kontinuierlich entspannt. Bei der angegebenen Dosiergeschwindigkeit ist nach etwa 2,5 Stunden die gesamte Flußsäure zugepumpt. Man rührt 0,5 Stunden nach, kühlt dann auf 20°C Innentemperatur ab und entspannt den Reaktor. Die Reaktionsmischung wird über eine VA-Füllkörperkolonne (ø 3,8 cm, Höhe 0,5 m, VA Netzwendeln) mit Rückflußteiler rektifiziert. Man erhält zunächst ca. 140 ml überschüssige Flußsäure zurück, anschließend 372 g s-Trifluortriazin vom Kp 72 - 74°C. Der Rückstand, bestehend aus s-Difluorchlortriazin kann im Kessel verbleiben und erneut in die Reaktion eingesetzt werden.

Beispiel 2

Wie Beispiel 1, jedoch mit einem Entspannungsdruck von 15 bar. Nach dem Abdestillieren überschüssiger HF enthält das Reaktionsgemisch laut GC

s-TFT	s-DFT	s-MFT	s-TCT
51 %	40,4 %	7,9 %	0,6 %

(s-TFT: s-Trifluortriazin; s-DFT: s-Difluorchlortriazin;
s-MFT: s-Monofluordichlortriazin; s-TCT: s-Trichlortriazin).

Die Komponenten werden durch fraktionierte Destillation isoliert

- 5 -

s-TFT: Kp 72 - 74° C n_D^{20} 1.3842
 s-DFT: Kp 113 - 114° C n_D^{20} 1.4493
 s-MFT: Kp 154° C n_D^{20} 1.5060

Beispiel 3

- 5 Wie Beispiel 1, jedoch werden anstelle von 320 g wasserfreier Flußsäure lediglich 160 g zugesetzt.
 Nach GC enthält das Reaktionsgemisch

s-TFT	s-DFT	s-MFT	s-TCT
4 %	52,4 %	39,2 %	4,4 %

10 Beispiel 4

Wie Beispiel 1, jedoch mit einem Entspannungsdruck von 15 bar und einer Reaktionstemperatur von durchgehend 150° C. Nach GC enthält das Reaktionsgemisch

s-TFT	s-DFT	s-MFT	s-TCT
89,3 %	8,1 %	2,6 %	-

Beispiel 5

- Wie Beispiel 1, man läßt jedoch die Starttemperatur von 150° C auf 80° C Reaktionstemperatur fallen.
 Nach dem Abdestillieren überschüssiger Flußsäure enthält das
 20 Reaktionsgemisch nach GC

s-TFT	s-DFT	s-MFT	s-TCT
92,3 %	7,7 %	-	-

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung fluorierter s-Triazine, dadurch gekennzeichnet, daß man flüssiges s-Trichlortriazin oder ein flüssiges gemischt chloriert-fluoriertes s-Trichlortriazin mit wasserfreiem HF umsetzt.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei 140-160°C fluoriert.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Drucken von 2-30 bar, insbesondere 2-10 bar, ganz besonders 4-6 bar fluoriert.
10
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in eine Schmelze von s-Trichlortriazin bei etwa 140-160°C bis zu einem Austausch von etwa 5-20 Äquivalentprozenten Chlor HF einleitet und anschließend bei Temperaturen von etwa 50-130°C, insbesondere 90-110°C, die Reaktion bis zum gewünschten Fluorierungsgrad weiterführt.
15
5. Verfahren nach Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion kontinuierlich durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein flüssiges, durch partielle Fluorierung von s-Triazin mit HF erhältliches Reaktionsgemisch einsetzt.
20



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>DE - B - 1 044 091 (BAYER)</u> * Patentanspruch 1 * -----	1	C 07 D 251/28
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7)
			C 07 D 251/28
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Y	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 26-09-1978	Prüfer STOOS