

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Juli 2004 (01.07.2004)

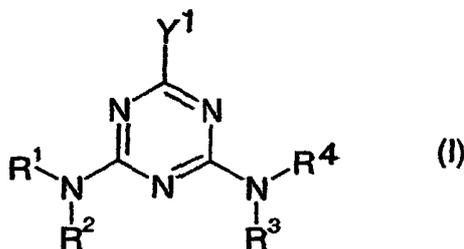
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/054990 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 251/70
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014274
- (22) Internationales Anmeldedatum:
16. Dezember 2003 (16.12.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 59 672.7 18. Dezember 2002 (18.12.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHNEIDER, Jörg** [DE/DE]; Im Langgewann 37, 69469 Weinheim (DE). **SCHERR, Günter** [DE/DE]; An der Mittagsweide 17, 67065 Ludwigshafen (DE). **SCHUPP, Hans** [DE/DE]; Jean-Völker-Str. 40, 67549 Worms (DE). **EICHFELDER, Andreas** [DE/DE]; Carostr. 12, 67133 Maxdorf (DE). **ROBERT, Alain** [FR/DE]; An den Marlachauen 6, 67150 Niederkirchen (DE). **REIF, Martin** [DE/DE]; Salierstrasse 26, 67354 Römerberg (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF ALKOXYCARBONYLAMINO TRIAZINES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKOXYCARBONYLAMINO-TRIAZINEN



hydroxy, or C₃-C₆ alkenyl provided that at least one of the radicals R¹ to R⁴ in formula (I) represents COOX, or at least one of the radicals R¹ to R⁶ in said formula represents COOX if Y¹ represents NR⁵R⁶.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Alkoxy-carbonylamino-triazinen der Formel (I) durch Umsetzung von Di- oder Triaminotriazin mit cyclischen Kohlen-säureestern und gegebenenfalls mit untergeordneten Mengen von acyclischen Kohlen-säureestern in Gegenwart eines Alkohols und eines Alkali- oder Erdalkali-alkanols als Base. Y¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl oder einen Rest der Formel NR⁵R⁶ und R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder einen Rest der Formel COOX oder X, worin X für C₁-C₁₃-Alkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder durch Hydroxy substituiert sein kann, oder C₃-C₆-Alkenyl steht, bedeuten, mit der Massgabe, dass in Formel (I) mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴, oder wenn Y¹ für NR⁵R⁶ steht, mindestens einer der Reste R¹ bis R⁶ COOX bedeutet.

WO 2004/054990 A2

Verfahren zur Herstellung von Alkoxy-carbonylamino-triazinen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Alkoxy-carbonylamino-triazinen durch Umsetzung von Di- oder Triaminotriazinen mit cyclischen Kohlensäureestern und gegebenenfalls mit untergeordneten Mengen von acyclischen Kohlen-
10 säureestern in Gegenwart eines Alkanols und eines Alkali- oder Erdalkali-alkanolats als Base.

Aus der EP-A-624 577 ist die Herstellung von Alkoxy-carbonylamino-triazinen durch Umsetzung von Triazinen, beispielsweise Melamin,
15 mit acyclischen Kohlensäureestern in Gegenwart einer Base bekannt. In der Regel wird dort Melamin mit einem Kohlensäureester, z.B. Dimethylcarbonat, in Gegenwart des dem Kohlensäureester zugrundeliegenden Alkanols, hier z.B. Methanol, und in Gegenwart eines Alkali-alkanolats, basierend auf dem Kohlensäureester
20 zugrundeliegenden Alkanol, hier z.B. Methanol, als Base zur Reaktion gebracht. Es wird weiterhin beschrieben, Melamin z.B. mit Dimethylcarbonat in Gegenwart eines höheren Alkohols, beispielsweise Butanol oder 2-Ethylhexanol, und des entsprechenden Natriumalkanolats, hier z.B. Natriumbutanolat oder Natrium-
25 (2-ethylhexanolat) als Base umzusetzen.

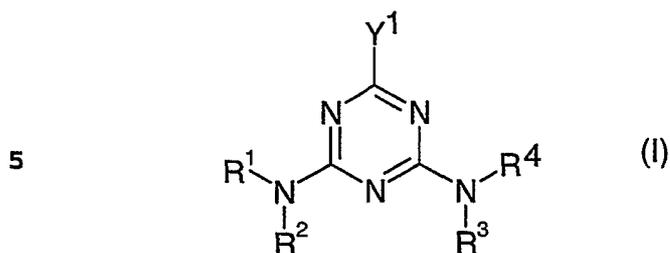
Dem Fachmann wird in der EP-A-624 577 die Lehre vermittelt, dass das dort beschriebene Verfahren ausschließlich mit acyclischen Kohlensäureestern durchgeführt werden kann.

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein neues Verfahren zur Herstellung von Alkoxy-carbonylamino-triazinen bereitzustellen, das einfach durchzuführen ist und das die Herstellung eines großen Spektrums von Mischungen von gemischt funktionali-
35 sierten und/oder isomeren Alkoxy-carbonylamino-triazinen in hoher Ausbeute und Reinheit mittels der industriell leicht zugänglichen cyclischen Kohlensäureester erlaubt.

Es wurde nun gefunden, dass die Herstellung von Alkoxy-carbonyl-
40 amino-triazinen der Formel I

45



10 in der

Y¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl oder einen Rest der Formel NR⁵R⁶ und

15

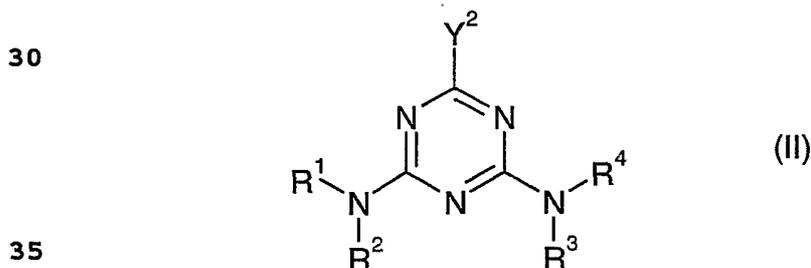
R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder einen Rest der Formel COOX oder X, worin X für C₁-C₁₃-Alkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder durch Hydroxy substituiert sein kann, oder C₃-C₆-Alkenyl steht, bedeuten,

20

mit der Maßgabe, dass in Formel I mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴, oder wenn Y¹ für NR⁵R⁶ steht, mindestens einer der Reste R¹ bis R⁶ COOX bedeutet,

25

durch Umsetzung eines Triazins der Formel II



35

in der

40 Y² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Amino oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet, und

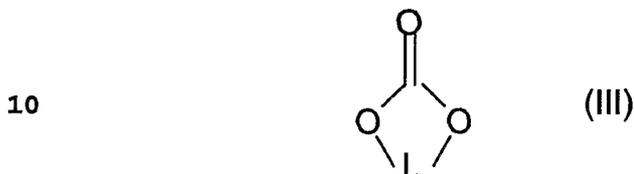
R¹ bis R⁴ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,

45

3

mit der Maßgabe, dass in Formel II, wenn Y^2 nicht für Amino steht, mindestens einer der Reste R^1 bis R^4 Wasserstoff bedeutet,

mit Kohlensäureestern in Gegenwart eines Alkohols und einer Base
 5 vorteilhaft gelingt, wenn man das Triazin der Formel II mit einem cyclischen Kohlensäureester der Formel III



in der

15

L Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen oder 1,2-, 1,4- 2,3-, oder 1,3-Butylen bedeutet,

sowie gegebenenfalls mit untergeordneten Mengen eines acyclischen
 20 Kohlensäureesters der Formel IV



in der

25

Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander jeweils C_1 - C_8 -Alkyl bedeuten,

und einem C_1 - C_{13} -Alkanol, dessen Kohlenstoffgerüst durch 1 oder 2
 30 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder durch Hydroxy substituiert sein kann, oder einem C_3 - C_6 -Alkenol in Gegenwart eines Alkali- oder Erdalkalialkanolats als Base umgesetzt.

Alle in den hier aufgeführten Formeln enthaltenen Alkylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

35

Reste Y^1 , Y^2 , X, Z^1 und Z^2 sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

Reste X, Z^1 und Z^2 sind weiterhin z.B. Pentyl, Isopentyl, Neo-
 40 pentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl und Isooctyl.

Reste X sind weiterhin z.B. Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, 2-Methoxyethyl,
 45 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl,

4

3,6-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxaoctyl, 2- oder 3-Butoxypropyl oder 2-4-Butoxybutyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2- oder 4-Hydroxybutyl, 3-Hydroxybut-2-yl, Allyl, Methallyl, Ethallyl, 2-, 3- oder 4-Penten-1-yl oder 2-, 3-, 4- oder 5-Hexen-1-yl. (Die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 1, Seiten 290 bis 293, sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 10 285.)

Reste Y¹ und Y² sind weiterhin z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Fluorphenyl oder 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl. 15

Geeignete Alkanole, die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung gelangen können, sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, tert- 20 Butanol, Pentanol, Isopentanol, Neopentanol, tert-Pentanol, Hexanol, 2-Methylpentanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Isooctanol, Nonanol, Isononanol, Decanol, Isodecanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Isotridecanol, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol, 2-Butoxyethanol, 2- oder 3-Methoxy- 25 propanol, 2- oder 3-Ethoxypropanol, 2- oder 3-Propoxypropanol, 2- oder 4-Methoxybutanol, 2- oder 4-Ethoxybutanol, 3,6-Dioxaheptanol, 3,6-Dioxaoctanol, 3,7-Dioxaoctanol, 4,7-Dioxaoctanol, 2- oder 3-Butoxypropanol, 2- oder 4-Butoxybutanol, Ethan-1,2-diol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, 3-Oxa-5-hydroxypentanol, 30 3,6-Dioxa-8-hydroxyoctanol, 3-Oxa-5-hydroxy-2,5-dimethylpentanol oder 3,6-Dioxa-8-hydroxy-2,5,8-trimethyloctanol zu nennen.

Geeignete C₃-C₆-Alkenole, die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung gelangen können, sind beispielsweise Allylalkohol, Methallylalkohol, Ethallylalkohol, 2-, 3- oder 4-Penten-1-ol oder 2-, 3-, 4- oder 5-Hexen-1-ol. 35

Bevorzugt ist die Verwendung von C₁-C₁₃-Alkanolen, wobei die Verwendung von C₁-C₇-Alkanolen besonders zu nennen ist.

40

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Alkohole können entweder einzeln oder auch als Mischungen untereinander zur Anwendung gelangen. Im letzteren Fall können die Anzahl der Mischungspartner sowie die Mischungsverhältnisse beliebig sein. 45

5

Wenn in der Folge Alkanol oder Alkanolat erwähnt werden, so umfassen diese Begriffe auch die obengenannten Alkenole oder Alkenolate.

5 Geeignete Alkali- oder Erdalkalialkanolate, die erfindungsgemäß zur Anwendung gelangen können, sind z.B. die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumsalze der oben näher bezeichneten Alkanole. Die Verwendung von Alkalimethanolaten, insbesondere von Natriummethanolat ist bevorzugt.

10

Alkali- oder Erdalkalialkanolat kann entweder in festem Aggregatzustand oder in gelöster oder suspendierter Form zur Anwendung gelangen.

15 Bevorzugte Lösungsmittel/Verdünnungsmittel sind in diesem Fall insbesondere die oben näher bezeichneten Alkohole, allein oder als Mischung untereinander. Es können jedoch auch andere an sich bekannte und übliche inerte Verdünnungsmittel zur Anwendung gelangen.

20

Eine Verfahrensweise unter Verwendung eines Katalysators ist ebenfalls möglich.

Beispielsweise können Phasentransferkatalysatoren der Art, wie **25** sie z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 19, Seiten 239 bis 248, beschrieben sind, verwendet werden.

Weitere Katalysatoren können Metallsalze oder -komplexe sein, **30** vorzugsweise Oxide, Chalkogenate, Carbonate oder Halogenide der Alkali-, Erdalkali- oder Übergangsmetalle. Zu nennen sind hier beispielsweise insbesondere Lithiumchlorid, Magnesiumchlorid oder Natriumcarbonat.

35 Im erfindungsgemäßen Verfahren kommen je Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II in der Regel 1 bis 50 mol, vorzugsweise 3 bis 30 mol, Alkanol zur Anwendung.

Weiterhin kommen im erfindungsgemäßen Verfahren je Moläquivalent **40** Aminogruppen im Triazin der Formel II in der Regel 0,1 bis 10 mol, vorzugsweise 1 bis 3 mol, cyclischer Kohlensäureester der Formel III zur Anwendung.

45

6

Weiterhin kommen im erfindungsgemäßen Verfahren je Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II in der Regel 0,1 bis 10 Moläquivalent, vorzugsweise 1 bis 7 Moläquivalent, Alkali- oder Erdalkalialkanolat zur Anwendung.

5

Falls das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, kommen im allgemeinen 10^{-10} bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 10^{-3} bis 1 Gew.-%, Katalysator, jeweils bezogen auf das Gewicht des Triazins der Formel II, zur Anwen-

10 dung.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 20 bis 180°C, vorzugsweise 50 bis 120°C, durchgeführt.

15

Man arbeitet üblicherweise unter atmosphärischem Druck, wobei jedoch die Anwendung von erhöhtem Druck, in der Regel bis zu 8 bar, möglich ist.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird mit cyclischen Kohlensäureestern der Formel III sowie gegebenenfalls mit untergeordneten Mengen an acyclischen Kohlensäureestern durchgeführt. Untergeordnete Mengen im erfindungsgemäßen Sinn bedeutet, dass bis zu 30 mol-% der cyclischen Kohlensäureester der Formel III durch

25 acyclische Kohlensäureester der Formel IV ersetzt sein können.

Bevorzugt ist eine Verfahrensweise in der 0 bis 25 mol-%, vorzugsweise 0 bis 10 mol-% der cyclischen Kohlensäureester der Formel III durch acyclische Kohlensäureester der Formel IV er-

30 setzt sein können.

Falls im erfindungsgemäßen Verfahren auch acyclische Kohlensäureester der Formel IV zur Anwendung gelangen, sind solche bevorzugt, in der Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander jeweils C_1 - C_4 -Alkyl

35 bedeuten.

Von besonderem Interesse ist die Verwendung von Triazinen der Formel II, in der Y^2 Amino bedeutet als Edukt im erfindungsgemäßen Verfahren, wobei die Verwendung von Melamin (2,4,6-Tri-

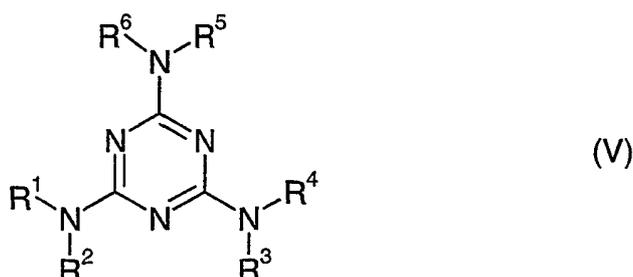
40 mino-1,3,5-triazin) ganz besonders hervorzuheben ist.

Von besonderem Interesse ist weiterhin die Verwendung eines cyclischen Kohlensäureester der Formel III, in der L Ethylen oder 1,2-Propylen, insbesondere Ethylen, bedeutet.

45

Von ganz besonderem Interesse ist die Herstellung von Alkoxy-carbonylamino-triazinen der Formel V

5



10

in der

R^1 bis R^6 jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, dass drei dieser Reste jeweils Wasserstoff und die restlichen drei dieser Reste jeweils einen Rest der Formel COOX bedeuten, worin X die obengenannte Bedeutung besitzt, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Alkoxy-carbonylamino-triazinen kann in verschiedenen Varianten (A-F) erfolgen.

Vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass man Triazin II und Alkanol vorlegt und dann in beliebiger Reihenfolge Alkali- oder Erdalkali-alkanolat, in festem Zustand und/oder gelöst in Alkanol, und Kohlensäureester zudosiert, wobei die Dosierung von Alkali- oder Erdalkali-alkanolat und Kohlensäureester vollständig vor Reaktionsbeginn oder teilweise vor Reaktionsbeginn und teilweise nach Reaktionsbeginn erfolgen kann. Durch Abdestillieren gewisser Mengen von Alkanol aus dem Reaktionsgemisch vor und/oder während der Reaktion kann die Einstellung gewünschter Alkanolverhältnisse bewirken.

In der Variante A) werden Triazin II, Alkanol und das gelöste Alkali- oder Erdalkali-alkanolat zusammengegeben und anschließend bei erhöhter Temperatur (in der Regel 30 bis 85°C) Kohlensäureester hinzugegeben.

In Variante B) werden alle Komponenten vor Reaktionsbeginn vorgelegt.

40

In Variante C) werden Triazin II, Alkanol und Kohlensäureester vorgelegt und ein Teil des Alkali- oder Erdalkali-alkanolats, das teilweise in gelöster und teilweise in festem Zustand vorliegt, vor Reaktionsbeginn und der Rest nach Reaktionsbeginn zudosiert.

45

8

In Variante D) werden Triazin II, Alkanol und Kohlensäureester vorgelegt und ein Teil des Alkali- oder Erdalkalialkanolats, das entweder in gelöster Form oder in festem Zustand vorliegt, vor Reaktionsbeginn und der Rest nach Reaktionsbeginn zudosiert.

5

In Variante E) werden vor oder während der Reaktion Katalysatoren zugegeben.

In Variante F) werden vor oder während der Reaktion unterschiedliche Alkalialkanolate zugegeben (z.B. Lithiumalkanolat und Natriumalkanolat).

Die Reaktionsführung kann außerdem auch derart erfolgen, daß Melamin während der Reaktion stufenweise oder kontinuierlich zudosiert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in üblichen Reaktionsapparaturen, z.B. einem Kessel- oder Rohrreaktor, durchgeführt werden. Wenn man das neue Verfahren so durchführt, dass das Molverhältnis Triazin der Formel II:Alkanol möglichst hoch ist, ist die Verwendung Apparaten mit Mischwirkung bei hochviskosen oder inhomogenen Reaktionsmischungen, z.B. Knetreaktoren, bevorzugt. Auch die Verwendung von selbstreinigenden Apparaten mit Mischwirkung ist möglich. Solche Apparate sind an sich bekannt und handelsüblich. Geeignete Reaktoren dieser Art sind z.B. der Kammerreaktor, der Kreislaufreaktor oder der Schneckenreaktor.

Vorteilhaft findet die Aufarbeitung des resultierenden Reaktionsgemisches in Abwesenheit zusätzlicher Lösungsmittel statt.

30

Dazu wird die alkanolische Reaktionsmischung direkt mit Säure, entweder durch Zudosieren von Säure oder durch Überführung der Reaktionsmischung in eine geeignete Säure, in Kontakt gebracht.

Die Säure kann dabei konzentriert zugegeben werden, und die Zugabe von Wasser während oder nach der Zudosierung der Säure erfolgen. Insbesondere bei Verwendung von wässrigen oder hochkonzentrierten Säuren muss während der Dosierung eine geeignete Durchmischung gewährleistet werden. Zum Ansäuern des Reaktionsgemisches können alle üblichen und industriell verfügbaren organischen und anorganischen Säuren in beliebiger Konzentration, vorzugsweise als 30 bis 85 gew.-%ige wässrige Lösungen, verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man Mineralsäuren, deren Salze eine hohe Wasserlöslichkeit aufweisen, wie Salpetersäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, aber auch die Carbonsäure Ameisensäure ist hier zu nennen.

45

9

Nach der Zugabe von Säure zum Reaktionsgemisch bilden sich eine wässrige, gegebenenfalls auch die Dirole der Formel HO-L-OH, in der L die obengenannte Bedeutung besitzt, enthaltende Phase und eine alkanolische Phase, die von einander getrennt werden. Die

5 Trennung der Phasen ist temperatur- und pH-Wert-abhängig, so dass die Zugabe von zusätzlichem Wasser bei einer Temperatur von 10 bis 70°C, bevorzugt von 15 bis 50°C, und bei einem pH-Wert von 0 bis 8, bevorzugt von 2 bis 5, erfolgt.

- 10 Die Zielprodukte resultieren direkt als 10 bis 80 gew.-%ige alkanolische Lösung. Durch anschließendes Einengen der alkanolischen Phase wird gleichzeitig mitgeschlepptes Wasser z. T. azeotrop (z.B. bei Butanol) entfernt, so dass weitere Trocknungsschritte, z.B. der Zusatz von Trocknungsmittel, nicht erforderlich
- 15 lich sind.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann nach Neutralisation mit einer beliebigen Säure selbstverständlich auch durch Extraktion, Waschen und/oder durch Filtration erfolgen.

20

Das neue Verfahren, das sowohl in kontinuierlicher wie auch in diskontinuierlicher Arbeitsweise vorgenommen werden kann, liefert die Zielprodukte in hoher Ausbeute und Reinheit. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Verwendung von

25 cyclischen Kohlensäureestern, die gegenüber den acyclischen Kohlensäureestern sicherheitstechnisch als problemlos gelten.

- Bei den mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlichen Alkoxy-carbonylamino-triazinen handelt es sich um wertvolle Lack-
- 30 rohstoffe.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

- Alle Reaktionen wurden unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Bei Alkyl-carbonylamino-triazin-Gemischen ließen sich die
- 35 einzelnen Komponenten mittels HPLC (20 µl Schleife; UV-Detektor (250 nm); 1 ml/min, Acetonitril : wässr. Kalium-dihydrogenphosphat (0,05 mol/l) = 1:1; Säule Purospher-RP18e) trennen. Die Mengenangaben der Komponenten in den folgenden Beispielen erfolgt in
- 40 Flächenprozent (A.-%). Die Stoffidentifikation erfolgte durch hochauflösende Massenspektrometrie, teilweise in Form einer direkten HPLC-MS-Kopplung oder mittels ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektroskopie.

45

10

Beispiel 1

31,5 g (0,25 mol) Melamin, 1200 ml Butanol, 88,1 g (1 Mol) Ethylencarbonat und 94,5 g (1,75 mol) Natriummethanolat (fest) wurden bei einer Temperatur von 20°C vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf ca. 70°C erhitzt und weitere 120 Minuten bei ca. 70°C gerührt. Nach Abkühlen der Mischung auf ca. 30°C wurden unter Rühren 367,6 g (1,75 mol) wässrige Salpetersäure (30 gew.-%ig) zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische homogene Phase weitere 3 mal mit je 300 ml Wasser gewaschen. Durch Einengen der organischen Phase resultierte eine 50 gew.-%ige butanolische Produktlösung, die überwiegend 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (30,2 A-%), 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (35,5 A-%), 2,4-Bis(butoxycarbonylamino)-6-amino-1,3,5-triazin (7,3 A-%), 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-butoxycarbonylamino-1,3,5-triazin (12,1 A-%), 2-Butoxycarbonylamino-4-methoxycarbonylamino-6-amino-1,3,5-triazin (5,9 A-%) und Tris(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (4 A-%) enthielt (HPLC, ¹H-, ¹³C-NMR).

20

Beispiel 2

Beispiel 2 wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch betrug die Reaktionstemperatur 75°C. Nach 120 Minuten enthielt die Reaktionsmischung überwiegend 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (33,6 A-%), 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (32,1 A-%), 2,4-Bis(butoxycarbonylamino)-6-amino-1,3,5-triazin (9,1 A-%), 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-butoxycarbonylamino-1,3,5-triazin (8,8 A-%), 2-Butoxycarbonylamino-4-methoxycarbonylamino-6-amino-1,3,5-triazin (5,3 A-%) und Tris(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (4,5 A-%)

Beispiel 3

31,5 g (0,25 mol) Melamin, 112 ml Butanol, 88,1 g (1 Mol) Ethylencarbonat und 151,3 g (1,75 mol) Natriummethanolat (fest) wurden bei einer Temperatur von 20°C in einen Knetreaktor (List-Reaktor) gefüllt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 1 Stunde bei 75°C geknetet. Durch direkte Analyse der Reaktionsmischung ließen sich die Hauptkomponenten der Mischung identifizieren als 2,4,6-Tris(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin, 2-Butoxycarbonylamino-4,6-bis(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin und 2,4-Bis(butoxycarbonylamino)-6-methoxycarbonylamino-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin, (HPLC, HPLC-MS).

11

Beispiel 4

29 g (0,23 mol) Melamin, 976 ml Butanol, 81 g (0,92 mol) Ethylencarbonat und 87 g (1,61 mol) Natriummethanolat (fest) wurden bei
5 einer Temperatur von 20°C vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf ca. 70 °C erhitzt und weitere 120 Minuten bei ca. 70°C gerührt. Nach Abkühlen der Mischung auf ca. 30°C wurden unter Rühren 338 g (1,61 mol) wässrige Salpetersäure (30 gew.-%ig) zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und
10 die organische homogene Phase weitere 3 mal mit je 300 ml Wasser gewaschen. Durch Einengen der organischen Phase resultierte eine 50 gew.-%ige butanolische Produktlösung, die überwiegend 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (29,3 A-%), 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin
15 (37,5 A-%), 2,4-Bis(butoxycarbonylamino)-6-amino-1,3,5-triazin (6,3 A-%), 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-butoxycarbonylamino-1,3,5-triazin (13,2 A-%), 2-Butoxycarbonylamino-4-methoxycarbonylamino-6-amino-1,3,5-triazin (5,8 A-%) und Tris(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (4,7 A-%) enthielt (HPLC, ¹H-, ¹³C-
20 NMR).

Beispiel 5

29,0 g (0,23 mol) Melamin, 1200 ml Butanol, 72,9 g (0,83 Mol)
25 Ethylencarbonat 8,3 g (0,09 mol) Dimethylcarbonat und 87,0 g (1,61 mol) Natriummethanolat (fest) wurden bei einer Temperatur von 20°C vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf ca. 80°C erhitzt und weitere 120 Minuten bei ca. 80°C gerührt. Nach Abkühlen der Mischung auf ca. 30°C wurden unter Rühren
30 338,2 g (1,61 mol) wässrige Salpetersäure (30 gew.-%ig) zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische homogene Phase weitere 3 mal mit je 300 ml Wasser gewaschen. Durch Einengen der organischen Phase resultierte eine 50 gew.-%ige butanolische Produktlösung, die überwiegend 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (27,3 A-%), 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (33,9 A-%),
35 2,4-Bis(butoxycarbonylamino)-6-amino-1,3,5-triazin (6,9 A-%), 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-butoxycarbonylamino-1,3,5-triazin (12,6 A-%), 2-Butoxycarbonylamino-4-methoxycarbonylamino-6-amino-1,3,5-triazin (4,9 A-%) und Tris(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (8,0 A-%) enthielt (HPLC, ¹H-, ¹³C-NMR).
40

Beispiel 6

45 Beispiel 6 wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden bei 50°C 1200 ml Butanol vorgelegt. Anschließend wurden 31,5 g (0,25 mol) Melamin, 110,0 g (1,25 Mol) Ethylencarbonat und

12

121,5 g (2,25 mol) Natriummethanolat (fest) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 3 Stunden lang bei 70°C erhitzt. Die Reaktionsmischung enthielt insgesamt 88,4 % Triscarbonylaminotriazinverbindungen und ca. 9 % Dicarbonylaminotriazinverbindungen.

10

15

20

25

30

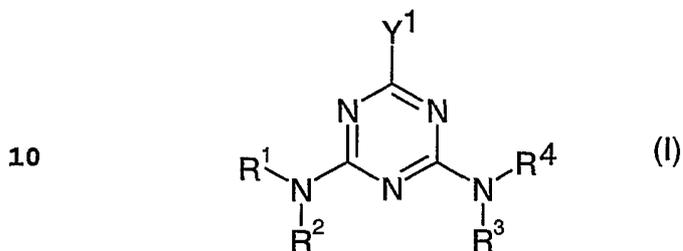
35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkoxy-carbonylamino-triazinen
 5 der Formel I



15 in der

Y¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch
 C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes
 Phenyl oder einen Rest der Formel NR⁵R⁶ und

20

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander jeweils Was-
 serstoff oder einen Rest der Formel COOX oder X, worin
 X für C₁-C₁₃-Alkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch 1 oder
 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder
 25 durch Hydroxy substituiert sein kann, oder C₃-C₆-Alkenyl
 steht, bedeuten,

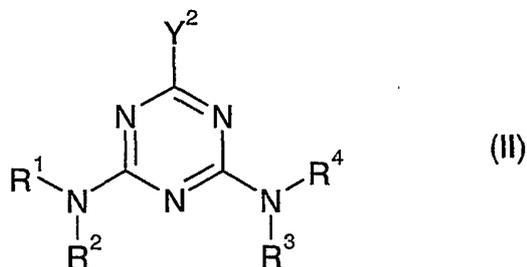
30

mit der Maßgabe, dass in Formel I mindestens einer der Reste
 R¹ bis R⁴, oder wenn Y¹ für NR⁵R⁶ steht, mindestens einer der
 Reste R¹ bis R⁶ COOX bedeutet,

35

durch Umsetzung eines Triazins der Formel II

40



45

in der

45

14

Y² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Amino oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet, und

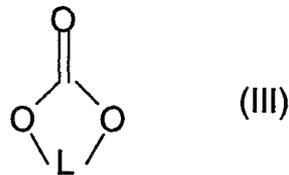
5 R¹ bis R⁴ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,

mit der Maßgabe, dass in Formel II, wenn Y² nicht für Amino steht, mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ Wasserstoff bedeutet,

10

mit Kohlensäureestern in Gegenwart eines Alkohols und einer Base, dadurch gekennzeichnet, dass man das Triazin der Formel II mit einem cyclischen Kohlensäureester der Formel III

15



20

in der

L Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen oder 1,2-, 1,4- 2,3-, oder 1,3-Butylen bedeutet,

25

sowie gegebenenfalls mit untergeordneten Mengen eines acyclischen Kohlensäureesters der Formel IV



30

in der

Z¹ und Z² unabhängig voneinander jeweils C₁-C₈-Alkyl bedeuten,

35

und einem C₁-C₁₃-Alkanol, dessen Kohlenstoffgerüst durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder durch Hydroxy substituiert sein kann, oder einem C₃-C₆-Alkenol in Gegenwart eines Alkali- oder Erdalkalialkanolats als Base umgesetzt.

40

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein C₁-C₁₃-Alkanol verwendet.
- 45 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Alkalialkanolat als Base verwendet.

15

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen cyclischen Kohlensäureester der Formel III, in der L Ethylen oder 1,2-Propylen, bedeutet, verwendet.
- 5 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 20 bis 180°C durchführt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
10 die Umsetzung mit 1 bis 50 mol Alkanol, jeweils bezogen auf ein Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II, vornimmt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
15 die Umsetzung mit 0,1 bis 10 mol cyclischem Kohlensäureester, jeweils bezogen auf ein Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II, vornimmt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
20 die Umsetzung mit 0,1 bis 10 Moläquivalent Alkali- oder Erdalkali-alkanolat, jeweils bezogen auf ein Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II, vornimmt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
25 dass man Triazin II und Alkanol vorlegt und dann in beliebiger Reihenfolge Alkali- oder Erdalkali-alkanolat, in festem Zustand und/oder gelöst in Alkanol, und Kohlensäureester zudosiert, wobei die Dosierung von Alkali- oder Erdalkali-alkanolat und Kohlensäureester vollständig vor Reaktions-
30 beginn oder teilweise vor Reaktionsbeginn und teilweise nach Reaktionsbeginn erfolgen kann.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 0 bis
35 25 mol-% der cyclischen Kohlensäureester der Formel III durch acyclische Kohlensäureester der Formel IV ersetzt sein können.

40

45