



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl. 3: C 07 D 251/28

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

**634 568**

⑲ Gesuchsnummer: 4359/77

⑦ Inhaber:  
CIBA-GEIGY AG, Basel

⑳ Anmeldungsdatum: 06.04.1977

㉔ Patent erteilt: 15.02.1983

④ Patentschrift  
veröffentlicht: 15.02.1983

⑦ Erfinder:  
Gottfried Seifert, Muttenz  
Sebastian Stäubli, Magden

⑤ Verfahren zur Herstellung von fluorierten s-Triazinen.

⑦ Durch Umsetzung von Cyanurhalogeniden, welche mindestens ein von Fluor verschiedenes Halogenatom enthalten, mit Fluorwasserstoff in Gegenwart von Aktivkohle als Katalysator erhält man fluorierte s-Triazine. Die Umsetzung wird vorzugsweise in der Gasphase bei einer Temperatur zwischen 180 und 220°C durchgeführt.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von fluorierten s-Triazinen, dadurch gekennzeichnet, dass man Cyanurhalogenide, welche mindestens ein von Fluor verschiedenes Halogen enthalten, mit Fluorwasserstoff in Gegenwart von Aktivkohle umsetzt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in der Gasphase durchführt.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Cyanurchlorid mit Fluorwasserstoff in der Gasphase in Gegenwart von Aktivkohle umsetzt.

4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Cyanurchlorid mit Fluorwasserstoff bei einem Molverhältnis Fluorwasserstoff/Cyanurchlorid von 3:1 bis 10:1 zu Cyanurtrifluorid umsetzt.

5. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einem Molverhältnis Fluorwasserstoff/Cyanurchlorid von 4:1 bis 5:1 durchführt.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 2,4-Difluor-6-chlor-s-triazin mit Fluorwasserstoff in der Gasphase in Gegenwart von Aktivkohle umsetzt.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Fluor-4,6-dichlor-s-triazin mit Fluorwasserstoff in der Gasphase in Gegenwart von Aktivkohle umsetzt.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 150°C und 300°C durchführt.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung zwischen 180°C und 220°C durchführt.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung kontinuierlich durchführt.

11. Die nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltenen fluorierten s-Triazine.

12. Cyanurtrifluorid gemäss Anspruch 11, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 4.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von fluorierten s-Triazinen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Cyanurhalogenide, welche mindestens ein von Fluor verschiedenes Halogen enthalten, mit Fluorwasserstoff in Gegenwart von Aktivkohle umsetzt.

Als für das erfindungsgemässe Verfahren verwendbare Cyanurhalogenide, welche mindestens ein von Fluor verschiedenes Halogen enthalten, kommen z.B. in Betracht: 2-Fluor-4,6-dichlor-s-triazin, 2,4-Difluor-6-chlor-s-triazin, 2-Fluor-4,6-dibrom-s-triazin, 2,4-Difluor-6-brom-s-triazin, Cyanurbromid, Cyanurjodid und insbesondere Cyanurchlorid. Unter Aktivkohle ist hier, wie üblich, amorpher Kohlenstoff zu verstehen, der sehr porenreich und durch eine grosse innere Oberfläche ausgezeichnet ist (300 bis 2000 m<sup>2</sup>/g). Die Aktivkohle kann pulverförmig oder, insbesondere für die Umsetzung in der Gasphase, in Korn- oder Tablettenform eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässe Umsetzung kann in flüssiger Mischung (gegebenenfalls in einem Autoklaven bei höherer Temperatur und unter Druck), welche die Aktivkohle in fein verteilter Form enthält, durchgeföhrt werden. Vorzugsweise führt man die Umsetzung in der Gasphase durch.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens setzt man Cyanurchlorid mit Fluorwas-

serstoff in der Gasphase in Gegenwart von Aktivkohle um. Dabei richtet sich die untere Temperaturgrenze nach dem angewendeten Fluorwasserstoff-Überschuss, bei dem das Cyanurchlorid noch in der Gasphase vorliegt; z.B. bei einem Molverhältnis Fluorwasserstoff/Cyanurchlorid von 4:1 liegt die untere Temperaturgrenze bei 150°C. Um hohe Ausbeuten an reinem Cyanurfluorid zu erhalten, führt man die Umsetzung vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 150 und 300°C durch. Vorzugsweise wird die Umsetzung zwischen 180 und 220°C durchgeföhrt, da in diesem Temperaturbereich die höchsten Ausbeuten an reinem Cyanurfluorid erhalten werden. Der niedrigste Wert des Molverhältnisses Fluorwasserstoff/Cyanurchlorid, bei welchem Cyanurfluorid noch als Hauptprodukt gebildet wird, beträgt etwa 3:1. Vorzugsweise wird die erfindungsgemässe Umsetzung bei einem Molverhältnis Fluorwasserstoff/Cyanurchlorid von 3:1 bis 10:1 und insbesondere 4:1 bis 5:1 durchgeföhrt, noch höhere Werte des Molverhältnisses Fluorwasserstoff/Cyanurchlorid als 10:1 geben ebenfalls sehr gute Ausbeuten an reinem Cyanurfluorid.

Setzt man statt des Cyanurchlorids das 2,4-Difluor-6-chlor-s-triazin oder das 2-Fluor-4,6-dichlor-s-triazin als Ausgangsstoff ein, so sind auch bei niedrigeren Molverhältnissen Fluorwasserstoff/Cyanurhalogenid als den oben genannten, sehr gute Ausbeuten an reinem Cyanurfluorid möglich. Bei Verwendung von 2,4-Difluor-6-chlor-s-triazin arbeitet man z.B. vorteilhaft bei einem Molverhältnis Fluorwasserstoff/2,4-Difluor-6-chlor-s-triazin von 1:1 bis 4:1, vorzugsweise etwa 2:1; verwendet man das 2-Fluor-4,6-dichlor-s-triazin als Ausgangsstoff, erhält man bei einem Molverhältnis Fluorwasserstoff/2-Fluor-4,6-dichlor-s-triazin von 2:1 bis 5:1 günstige Resultate, vorzugsweise arbeitet man bei einem Molverhältnis Fluorwasserstoff/2-Fluor-4,6-dichlor-s-triazin von 3:1. Auch bei einem Einsatz von 2,4-Difluor-6-chlor-s-triazin oder 2-Fluor-4,6-dichlor-s-triazin als Ausgangsstoff führt man die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 150°C und 300°C durch; vorzugsweise führt man die Umsetzung ebenso wie bei dem Einsatz von Cyanurchlorid als Ausgangsstoff zwischen 180°C und 220°C durch. Man erhält ebenfalls reines Cyanurfluorid in hoher Ausbeute, wenn man statt des Cyanurchlorids, 2,4-Difluor-6-chlor-s-triazins oder 2-Fluor-4,6-dichlor-s-triazins eine Mischung von 2,4-Difluor-6-chlor-s-triazin und 2-Fluor-4,6-dichlor-s-triazin oder eine Mischung von Cyanurchlorid, 2,4-Difluor-6-chlor-s-triazin und 2-Fluor-4,6-dichlor-s-triazin als Ausgangsstoff einsetzt. In diesem Falle richtet sich das günstigste Molverhältnis Fluorwasserstoff/Cyanurhalogenidgemisch nach dem Mischungsverhältnis der beiden bzw. der drei Cyanurhalogenidkomponenten in der Ausgangsmischung. Der günstigste Temperaturbereich der Umsetzung bei Einsatz einer Mischung von Cyanurhalogeniden ist der gleiche wie bei Einsatz des reinen Cyanurchlorids als Ausgangsstoff.

In einer technisch besonders vorteilhaften Ausführungsform wird die erfindungsgemässe Umsetzung kontinuierlich durchgeföhrt, indem man die Reaktionsteilnehmer in den für den gewünschten Umsatz erforderlichen Mengen gleichzeitig und kontinuierlich in den Reaktionsraum leitet, derart, dass die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer während der Dauer der Umsetzung konstant bleiben, und die gebildeten Reaktionsprodukte kontinuierlich aus dem Reaktionsraum entfernt.

Die Umsetzungen werden in geeigneten Reaktionsgeföhssen durchgeföhrt, welche es ermöglichen, die Reaktionsteilnehmer gleichzeitig und kontinuierlich zuzuföhren und die nach erfolgter Reaktion vorliegenden Reaktionsprodukte kontinuierlich wieder abzuleiten.

Für die erfindungsgemässe Umsetzung geeignete Reaktionsgeföhsse sind in verschiedenen Ausführungsformen

bekannt und in der Literatur beschrieben\*. Erwähnt sei z.B. der rohrförmige Reaktor, bei welchem die Reaktionsteilnehmer an derselben Stelle des Rohres eingeleitet werden und die Reaktion unter intensiver Durchmischung zu Ende geführt wird. Die Verweilzeit der Reaktionsteilnehmer im Reaktor wird durch die Zuführungsgeschwindigkeit der Reaktionsteilnehmer und die Ableitungsgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches bestimmt und kann daher so gesteuert werden, dass die Reaktion mit der grösstmöglichen Ausbeute an dem gewünschten Endprodukt abläuft.

Die für den gewünschten Ablauf der Reaktion nötige Verweilzeit der Reaktionsteilnehmer im Reaktionsraum ist von der gegenseitigen Reaktivität der Reaktionsteilnehmer abhängig, sie kann durch einfache Vorversuche ermittelt werden.

Nach bekannten Verfahren wird Cyanurfluorid durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit anorganischen Fluorverbindungen (wie z.B. Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Silberfluorid, Fluorwasserstoff, Schwefeltetrafluorid, Kaliumfluorosulfid oder Antimontrifluorid) in flüssiger Phase bei Temperaturen von  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $320^{\circ}\text{C}$  und unter Druck von 1 bis 100 bar hergestellt. Die Umsetzung erfolgt zum Teil in Lösungsmitteln oder unter Zusatz von Antimonverbindungen als Katalysatoren.

Das erfindungsgemässe Verfahren zeichnet sich gegenüber dem bekannten Stand der Technik durch mehrere Vorteile aus, und zwar die folgenden:

Es werden bei geringem Fluorwasserstoff-Überschuss hohe Ausbeuten an Cyanurfluorid erhalten, ausserdem wird die billige Aktivkohle als Katalysator eingesetzt. Das Verfahren ist für kontinuierliche Reaktionsführung geeignet, wobei eine hohe spezifische Leistung (d.h. kleine Apparaturen, geringe Substanzmengen im Reaktor bei hohem Durchsatz) erzielt werden kann. Das letztere bedeutet wegen der hohen Toxizität des Cyanurfluorids zugleich ein verringertes Sicherheitsrisiko. Ferner fällt als Nebenprodukt lediglich Chlorwasserstoff an, das für andere Zwecke weiterverwendet werden kann. Das erfindungsgemässe Verfahren weist somit auch einen ökologischen Vorteil auf.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen fluorierten s-Triazine sind wertvolle Zwischenprodukte, die sich für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und insbesondere für die Herstellung von faserreaktiven Farbstoffen eignen.

#### Beispiel 1

Durch einen beheizten Rohrreaktor von 50 ml Inhalt, gefüllt mit 20 g gekörnter Aktivkohle, werden bei  $200^{\circ}\text{C}$  pro Stunde gleichzeitig 0,5 Mol Cyanurchlorid und 2,5 Mol Fluorwasserstoff geleitet. Nach dem Durchgang durch den Reaktor werden die Reaktionsgase stufenweise auf  $-70^{\circ}\text{C}$  gekühlt, um den entstandenen Chlorwasserstoff von den übrigen Bestandteilen abzutrennen. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird in einer kontinuierlich arbeitenden Destillationskolonne von den gebildeten Cyanurfluoriden abgetrennt. Die Cyanurfluoride werden in einer zweiten Destillationskolonne kontinuierlich in reines 2,4,6-Trifluor-s-triazin und ein Gemisch von 2,4-Difluor-6-chlor-s-triazin und 2-Fluor-4,6-dichlor-s-triazin aufgetrennt.

Ausbeute:

2,4,6-Trifluor-s-triazin (Cyanurfluorid)  
61 g/Stunde  $\sim 90\%$  d.Th. ( $K_p 72^{\circ}\text{C}$ )

\* Siehe z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 4. Auflage (1973), Band 3, Seite 321 ff.

2,4-Difluor-6-chlor-s-triazin  
6 g/Stunde  $\sim 8\%$  d.Th.  
2-Fluor-4,6-dichlor-s-triazin  
0,5 g/Stunde  $\sim 0,6\%$  d.Th.

5 Verwendet man in dem angegebenen Beispiel statt des Cyanurchlorids entsprechende Mengen des 2-Fluor-4,6-dichlor-s-triazins oder des 2,4-Difluor-6-chlor-s-triazins als Ausgangsverbindung, so erhält man ebenfalls reines Cyanurfluorid in hoher Ausbeute.

10 Verwendet man in dem angegebenen Beispiel statt des Cyanurchlorids eine entsprechende Menge Cyanurbromid als Ausgangsverbindung, so erhält man ebenfalls reines Cyanurfluorid in hoher Ausbeute.

#### Beispiel 2

Durch den gleichen Reaktor wie in Beispiel 1 werden bei  $200^{\circ}\text{C}$  pro Stunde gleichzeitig 0,5 Mol Cyanurchlorid und 2 Mol Fluorwasserstoff geleitet. Die Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 1.

Ausbeute:

2,4,6-Trifluor-s-triazin (Cyanurfluorid)  
56 g/Stunde  $\sim 83,0\%$  d.Th.  
2,4-Difluor-6-chlor-s-triazin  
11,5 g/Stunde  $\sim 15,2\%$  d.Th.  
2-Fluor-4,6-dichlor-s-triazin  
1 g/Stunde  $\sim 1,3\%$  d.Th.

#### Beispiel 3

Durch den gleichen Reaktor wie in Beispiel 1 werden bei  $200^{\circ}\text{C}$  pro Stunde gleichzeitig 1 Mol Cyanurchlorid und 5 Mol Fluorwasserstoff geleitet. Die Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 1.

Ausbeute:

2,4,6-Trifluor-s-triazin (Cyanurfluorid)  
114 g/Stunde  $\sim 84,4\%$  d.Th.  
2,4-Difluor-6-chlor-s-triazin  
21 g/Stunde  $\sim 13,9\%$  d.Th.  
2-Fluor-4,6-dichlor-s-triazin  
1,5 g/Stunde  $\sim 0,9\%$  d.Th.

#### Beispiel 4

45 Durch den gleichen Reaktor wie in Beispiel 1 werden bei  $200^{\circ}\text{C}$  pro Stunde 0,5 Mol 2,4-Difluor-6-chlor-s-triazin und 1 Mol Fluorwasserstoff geleitet. Die Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 1.

50 Ausbeute:

2,4,6-Trifluor-s-triazin (Cyanurfluorid)  
64 g/Stunde  $\sim 94,8\%$  d.Th.  
2,4-Difluor-6-chlor-s-triazin  
3 g/Stunde  $\sim 4,0\%$  d.Th.

#### Beispiel 5

55 Durch den gleichen Reaktor wie in Beispiel 1 werden bei  $200^{\circ}\text{C}$  pro Stunde gleichzeitig 0,5 Mol 2-Fluor-4,6-dichlor-s-triazin und 1,5 Mol Fluorwasserstoff geleitet. Die Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 1.

Ausbeute:

2,4,6-Trifluor-s-triazin (Cyanurfluorid)  
61,5 g/Stunde  $\sim 91,0\%$  d.Th.  
65 2,4-Difluor-6-chlor-s-triazin  
6 g/Stunde  $\sim 7,9\%$  d.Th.