(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 353 742**

(51) Int. Cl.:
C07D 251/70 (2006.01)
C07D 251/18 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **02782982 .9**
(96) Fecha de presentación : **23.10.2002**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1440065**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **28.07.2004**

(54) Título: **Procedimiento para la obtención de alcoxicarbonilamino-triazinas.**

(30) Prioridad: **23.10.2001 DE 101 51 564**
25.04.2002 DE 102 18 617

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.03.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.03.2011

(73) Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es: **Reif, Martin;**
Schneider, Jörg;
Schupp, Hans;
Robert, Alain;
Eichfelder, Andreas y
Scherr, Günter

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ALCOXICARBONILAMINO-TRIAZINAS.

DESCRIPCIÓN

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de alcoxicarbonilamino-triazinas por medio de la reacción de diaminotriazinas o de triaminotriazinas con carbonato de dimetilo en presencia de un alcanol y de un metanolato alcalino o alcalinotérreo como base.

Se conoce por la publicación EP-A-624 577 la obtención de alcoxicarbonilamino-triazinas por medio de la reacción de triazinas, por ejemplo la melamina, con ésteres del ácido carbónico en presencia de una base. Por regla general se hace reaccionar en dicha publicación la melamina con un éster de ácido carbónico, por ejemplo con el carbonato de dimetilo, en presencia del alcanol en el que se fundamenta el éster del ácido carbónico, en este caso por ejemplo el metanol, y en presencia de un alcanolato alcalino, basado en el alcanol en el que se fundamenta el éster del ácido carbónico, en este caso por ejemplo el metanol, como base. De la misma manera, se describe que la melamina se hace reaccionar, por ejemplo, con carbonato de dimetilo en presencia de un alcohol superior, por ejemplo el butanol o el 2-etilhexanol, y del correspondiente alcanolatos de sodio, en este caso por ejemplo el butanolato de sodio o el (2-etilhexanolato) de sodio como base.

La forma de proceder, descrita en dicha publicación, presenta inconvenientes cuando se quieren obtener otras alcoxicarbonilamino-triazinas diferentes de las metoxicarbonilamino-triazinas o cuando se quieren obtener mezclas de alcoxicarbonilamino-triazinas substituidas de formas diversas. Concretamente, o bien tiene que ser substituido entonces el carbonato de dimetilo como un educto barato y fácilmente disponible a escala industrial y la reacción debe ser llevada a cabo con carbonatos de dialquilo superiores que, por regla general, son caros y únicamente están disponibles con dificultad a escala industrial, o bien tienen que ser empleados como base los alcanolatos de alcoholes superiores, en lugar de los metanolatos alcalinos que también son baratos y que están disponibles fácilmente a escala industrial, de manera especial el metanolato de sodio, cuyos alcoholes superiores también son caros por regla general, en comparación con los metanolatos y que están

difícilmente disponibles.

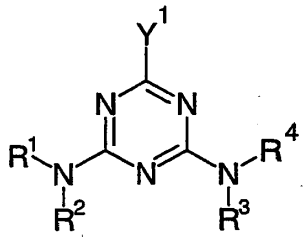
Por otra parte, no es especialmente ventajosa la elaboración, que está descrita en la publicación EP-A-624 577, de las alcoxicarbonilamino-triazinas a partir de las mezclas de reacción precipitadas. Por regla general, las mezclas de reacción son acidificadas o son transferidas a una solución ácida. A continuación se lleva a cabo una extracción con un disolvente orgánico. Los extractos orgánicos se secan a continuación y se liberan del disolvente. De manera alternativa, después de la acidificación se aísla un producto sólido por medio de una filtración, cuyo producto sólido se somete a continuación a un lavado y a un secado.

Estos métodos son inconvenientes cuando se lleva a cabo la elaboración industrial de las mezclas de la reacción, que contienen alcoxicarbonilamino-triazinas, puesto que condicionan, bien la incorporación de un agente de extracción en el proceso, o bien una tecnología de filtración, que exige grandes costes. Por otra parte, en ambos casos se requiere un secado (eliminación del agua) bien de la solución orgánica, por medio de un agente secante, o bien del producto sólido bajo presión reducida.

La tarea de la presente invención consistía ahora en proporcionar un nuevo procedimiento para llevar a cabo la obtención de las alcoxicarbonilamino-triazinas, que ya no presentase los inconvenientes citados y que, al mismo tiempo, permitiese la obtención de un gran espectro de mezclas de alcoxicarbonilamino-triazinas funcionalizadas y/o isómeras mixtas.

Otra tarea de la presente invención consistía en proporcionar un nuevo método de elaboración de las mezclas de la reacción, que se obtienen con ocasión de la obtención de las alcoxicarbonilamino-triazinas. En este caso debería renunciarse a una tecnología de filtración costosa y no debería aumentarse el número de los componentes químicos en el proceso.

Se ha encontrado ahora, que se consigue ventajosamente la obtención de las alcoxicarbonilamino-triazinas de la fórmula I



(I)

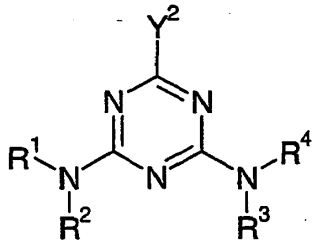
en la que

Y^1 significa hidrógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, fenilo substituido en caso dado por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono o por halógeno, o significa un resto de la fórmula NR^5R^6 y

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 y R^6 significan, de manera independiente entre sí, respectivamente hidrógeno o un resto de la fórmula COOX o significan X, significando X alquilo con 1 hasta 13 átomos de carbono, cuya estructura carbonada puede estar interrumpida por 1 o 2 átomos de oxígeno en función de éter,

con la condición de que al menos uno de los restos R^1 hasta R^4, o cuando Y^1 signifique NR^5R^6, al menos uno de los restos R^1 hasta R^6 signifique el resto COOX,

por medio de la reacción de una triazina de la fórmula II



(II)

en la que

Y^2 significa hidrógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, amino o fenilo en caso dado substituido por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono o por halógeno, con la condición de que en la fórmula II, cuando Y^2 no signifique amino, al menos uno de los restos R^1 hasta R^4 significa hidrógeno, y

R^1 hasta R^4 tienen respectivamente el significado que ha sido citado más arriba,

con ésteres del ácido carbónico en presencia de un alcohol y de una base, cuando se hace reaccionar la triazina de la fórmula II con el carbonato de

dimetilo y con un alcanol con 2 hasta 13 átomos de carbono, cuya estructura carbonada puede estar interrumpida por 1 o por 2 átomos de oxígeno en función de éter, en presencia de un metanolato alcalino o de un metanolato alcalinotérreo como base.

Todos los restos alquilo, que están contenidos en las fórmulas que están aquí indicadas, pueden ser tanto de cadena lineal así como también de cadena ramificada.

Los restos Y^1, Y^2 y X son, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec.-butilo o terc.-butilo.

Los restos X son así mismo, por ejemplo, pentilo, isopentilo, neopentilo, terc.-pentilo, hexilo, 2-metilpentilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, isooctilo, nonilo, isononilo, decilo, isodecilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, isotridecilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-propoxietilo, 2-butoxietilo, 2- o 3-metoxipropilo, 2- o 3-etoxipropilo, 2- o 3-propoxipropilo, 2- o 4-metoxibutilo, 2- o 4-etoxibutilo, 3,6-dioxaheptilo, 3,6-dioxaoctilo, 3,7-dioxaoctilo, 4,7-dioxaoctilo, 2- o 3-butoxipropilo o 2- o 4-butoxibutilo. (Las denominaciones dadas más arriba de isooctilo, isononilo, isodecilo e isotridecilo son denominaciones triviales y proceden de los alcoholes, que son obtenidos según la oxosíntesis - a este respecto véase la publicación Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, volumen A1, páginas 290 hasta 293, así como volumen A10, páginas 284 y 285). De la misma manera, los restos Y^1 e Y^2 son, por ejemplo, fenilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo o 4-metilfenilo, 2-etilfenilo, 3-etilfenilo o 4-etilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo o 4-metoxifenilo, 2-etoxifenilo, 3-etoxifenilo o 4-etoxifenilo, 2,4-dimetoxifenilo, 2-flúorfenilo, 3-flúorfenilo o 4-flúorfenilo o 2-clorofenilo, 3-clorofenilo o 4-clorofenilo.

Los alcanoles con 2 hasta 13 átomos de carbono adecuados, que pueden ser empleados en el procedimiento de conformidad con la invención, son, por ejemplo, el etanol, el propanol, el isopropanol, el butanol, el isobutanol, el sec.-butanol, el terc.-butanol, el pentanol, el isopentanol, el neopentanol, el terc.-pentanol, el hexanol, el 2-metilpentanol, el heptanol, el octanol, el 2-etilhexanol, el isooctanol, el nonanol, el isononanol, el decanol, el isodecanol, el undecanol, el dodecanol, el tridecanol, el isotridecanol, el 2-metoxietanol, el 2-etoxietanol, el 2-propoxietanol, el 2-butoxietanol, el 2-metoxipropanol o el 3-metoxipropanol, el 2-etoxipropanol o el

3-etoxipropanol, el 2-propoxipropanol o el 3-propoxipropanol, el 2-metoxibutanol o el 4-metoxibutanol, el 2-etoxibutanol o el 4-etoxibutanol, el 3,6-dioxaheptanol, el 3,6-dioxaoctanol, el 3,7-dioxaoctanol, el 4,7-dioxaoctanol, el 2-butoxipropanol o el 3-butoxipropanol o el 2-butoxibutanol o el 4-butoxibutanol.

Es preferente el empleo de los alcanoles con 2 hasta 13 átomos de carbono, debiéndose citar de manera especial el empleo de los alcanoles con 2 hasta 7 átomos de carbono.

Los alcoholes, que son empleados en el procedimiento de conformidad con la invención, pueden ser utilizados bien individualmente o bien incluso en forma de mezclas entre sí. En este último caso, pueden ser arbitrarios tanto el número de los participantes en la mezcla, así como las relaciones de mezcla.

Los metanolatos alcalinos o los metanolatos alcalinotérreos adecuados, que pueden ser empleados de conformidad con la invención, son, por ejemplo, el metanolato de litio, de sodio, de potasio, de magnesio o de calcio. Es especialmente preferente el empleo de metanolatos alcalinos, de manera especial el empleo del metanolato de sodio.

El metanolato alcalino o el metanolato alcalinotérreo pueden ser empleados bien en estado de agregación sólido o en forma disuelta o suspendida.

Los disolventes / diluyentes preferentes son, en este caso, especialmente aquellos alcoholes que han sido designados más arriba con mayor detalle, solos o en mezcla entre sí. Sin embargo también pueden ser empleados otros diluyentes inertes en sí conocidos y usuales.

Por otra parte también es posible emplear en el procedimiento de conformidad con la invención una solución metanólica de los metanolatos alcalinos o de los metanolatos alcalinotérreos. Cuando se lleva a cabo esta variante, la proporción en peso de metanolato, referida al peso total de todos los alcoholes empleados en el procedimiento (con inclusión del metanol), es menor o igual que un 20 % en peso, de manera preferente es menor que un 15 % en peso.

De la misma manera, es posible una forma de proceder según la cual la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

A título de ejemplo pueden ser empleados catalizadores de transferencia de fases del tipo de los que han sido descritos, por ejemplo, en la publicación Ullmann's

Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 19, páginas 239 hasta 248.

Otros catalizadores pueden ser sales metálicas o complejos metálicos, de manera preferente los óxidos, los calcogenuros, los carbonatos o los halogenuros de los metales alcalinos, de los metales alcalinotérreos o de los metales de transición. En este caso deben citarse de manera especial, por ejemplo, el cloruro de litio, el cloruro de magnesio o el carbonato de sodio.

En el procedimiento, de conformidad con la invención, son empleados por regla general desde 1 hasta 50 moles, de manera preferente desde 3 hasta 30 moles de alcanol por cada equivalente molar de grupos amino substituibles en la triazina de la fórmula II.

En el sentido de la invención, se entenderá por grupos amino substituibles los siguientes agrupamientos: $-NH_2$ o -NH-.

Por otra parte, son empleados por regla general en el procedimiento de conformidad con la invención desde 0,1 hasta 10 moles, de manera preferente desde 1 hasta 3 moles de carbonato de dimetilo por cada equivalente molar de grupos amino substituibles en la triazina de la fórmula II.

Por otra parte, son empleados en el procedimiento de conformidad con la invención, por regla general, desde 0,1 hasta 10 moles, de manera preferente desde 1 hasta 3 equivalentes molares de metanolato alcalino o de metanolato alcalinotérreo por cada equivalente molar de grupos amino substituibles en la triazina de la fórmula II.

Cuando se lleve a cabo el procedimiento, de conformidad con la invención, en presencia de un catalizador, se empleará, en general, desde un 10^{-10} hasta un 10 % en peso, de manera preferente desde un 10^{-3} hasta un 1 % en peso de catalizador, respectivamente referido al peso de la triazina de la fórmula II.

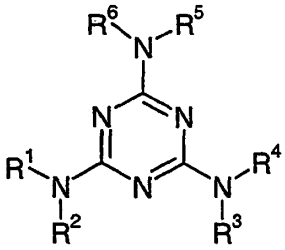
El procedimiento, de conformidad con la invención, se lleva a cabo en general a una temperatura comprendida entre 20 y 180ºC, de manera preferente comprendida entre 50 y 100ºC.

De manera usual, se trabaja bajo presión atmosférica, siendo posible sin embargo la aplicación de una presión más elevada, por regla general de hasta 8 bares inclusive.

Es especialmente interesante el empleo de las triazinas de la fórmula II, en la

que Y^2 significa amino, como educto en el procedimiento de conformidad con la invención, debiéndose señalar de una forma muy especial el empleo de la melamina (2,4,6-triamino-1,3,5-triazina).

Tiene un interés muy especial la obtención de las alcoxicarbonilamino-triazinas de la fórmula III



(III)

en la que

R^1 hasta R^6 tienen respectivamente el significado que ha sido citado más arriba, con la condición de que tres de estos restos signifiquen respectivamente hidrógeno y el restante de estos tres restos signifique respectivamente un resto de la fórmula COOX, teniendo X el significado que ha sido indicado más arriba, por medio del procedimiento de conformidad con la invención.

Aún cuando bajo la fórmula I quedan abarcados también aquellos productos que i) únicamente presentan un solo resto COOX en la molécula, significando X metilo y/o aquellos ii) que presentan varios restos COOX en la molécula, significando X de manera exclusiva metilo, no deben considerarse únicamente tales productos como los productos finales del procedimiento de conformidad con la invención. De la misma manera, quedan abarcadas las mezclas con otros productos que a) únicamente presenten un solo resto COOX en la molécula, siendo X diferente de metilo, y/o aquellos b) que presenten varios restos COOX en la molécula, siendo al menos un resto X diferente de metilo.

De manera ventajosa, el procedimiento de conformidad con la invención se lleva a cabo de tal manera, que se disponen inicialmente la triazina II y el alcanol y a continuación se dosifican, en cualquier orden de prelación, el metanolato alcalino o el metanolato alcalinotérreo, en estado sólido y/o disueltos en alcanol, y el carbonato de dimetilo, pudiéndose llevar a cabo la dosificación del metanolato alcalino o del metanolato alcalinotérreo y del carbonato de dimetilo por completo antes del inicio de la reacción o, en parte, antes del inicio de la reacción y, en parte, una vez que haya

comenzado la reacción. El ajuste de las proporciones deseadas para el alcanol puede ser llevado a cabo por medio de la eliminación por destilación de ciertas cantidades de alcanol a partir de la mezcla de la reacción antes y/o durante la reacción, con lo cual puede influenciarse específicamente sobre el espectro del producto.

La obtención de las alcoxicarbonilaminotriazinas de conformidad con la invención puede llevarse a cabo en este caso según diversas variantes (A-F).

En el caso de la variante A) se combinan la triazina II, el alcanol y el metanolato alcalino o alcalinotérreo disuelto. A continuación se aporta el carbonato de dimetilo a temperatura elevada, por regla general comprendida entre 30 y 85ºC.

En el caso de la variante B) se disponen inicialmente todos los componentes como paso previo al inicio de la reacción.

En el caso de la variante C) se disponen inicialmente la triazina II, el alcanol y el carbonato de dimetilo y una parte del metanolato alcalino o del metanolato alcalinotérreo, que se presentan en parte en forma disuelta y en parte en estado sólido, antes del inicio de la reacción y se dosifica el resto una vez iniciada la reacción.

En el caso de la variante D) se disponen inicialmente la triazina II, el alcanol y el carbonato de dimetilo y una parte del metanolato alcalino o del metanolato alcalinotérreo, que se presentan bien en forma disuelta o en estado sólido, antes del inicio de la reacción y se dosifica el resto una vez iniciada la reacción.

En el caso de la variante E) se aportan los catalizadores antes o después del inicio de la reacción.

En el caso de la variante F) se aportan diversos metanolatos alcalinos antes o después del inicio de la reacción (por ejemplo el metanolato de litio y el metanolato de sodio).

La conducción de la reacción puede llevarse a cabo también de tal manera, que se dosifique la melamina durante la reacción de forma escalonada o de manera continua.

El procedimiento de conformidad con la invención puede ser llevado a cabo en aparatos de reacción usuales, por ejemplo en un reactor de cuba o un reactor tubular. Cuando se lleve a cabo el nuevo procedimiento de tal manera que la relación molar entre triazina de la fórmula II : alcanol sea lo más elevada posible, será

preferente el empleo de aparatos con acción mezcladora para mezclas de la reacción altamente viscosas o heterogéneas, por ejemplo reactores amasadores. De igual modo, es posible el empleo de aparatos autolimpiadores con efecto mezclador. Tales aparatos son en sí conocidos y son usuales en el comercio. Los reactores adecuados de este tipo son, por ejemplo, el reactor de cámaras, el reactor de circuito cerrado o el reactor de husillo. De manera ventajosa, la elaboración de la mezcla de la reacción resultante tiene lugar en ausencia de disolventes adicionales.

Con esta finalidad, la mezcla alcanólica de la reacción se pone en contacto directamente con ácido, bien por medio de la dosificación de ácido o por medio de la transferencia de la mezcla de la reacción a un ácido adecuado. En este caso puede ser aportado el ácido concentrado y puede llevarse a cabo la adición de agua durante o después de la dosificación del ácido. De manera especial, cuando sean utilizados ácidos acuosos o altamente concentrados, tendrá que garantizarse una mezcla íntima adecuada durante la dosificación. Para llevar a cabo la acidificación de la mezcla de la reacción pueden ser empleados todos los ácidos orgánicos e inorgánicos usuales y disponibles industrialmente, en caso dado incluso en mezcla entre sí, en cualquier concentración pero, sin embargo, de manera preferente, en forma de soluciones acuosas con una concentración comprendida entre un 30 y un 85 % en peso. De manera preferente, son empleados los ácidos minerales, cuyas sales presenten una elevada solubilidad en agua, tales como el ácido nítrico, el ácido sulfúrico o el ácido fosfórico o sus mezclas pero también puede citarse en este caso el ácido carboxílico constituido por el ácido fórmico.

Tras la adición del ácido a la mezcla de la reacción se forma una fase acuosa y una fase alcanólica, que se separan entre sí. La separación de las fases depende de la temperatura y del valor del pH de tal manera que el aporte del agua adicional se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 10 y 70ºC, de manera preferente comprendida entre 15 y 50ºC, y a un valor del pH comprendido entre 0 y 7, de manera preferente comprendido entre 2 y 4.

Los productos finales resultan directamente en forma de solución alcanólica con una concentración comprendida entre un 10 y un 80 % en peso. Por medio de una concentración por evaporación subsiguiente de la fase alcanólica se elimina en parte por vía azeotrópica al mismo tiempo el agua arrastrada (por ejemplo en el caso

del butanol) de tal manera, que no son necesarias otras etapas de secado, por ejemplo no es necesaria la adición de agentes secantes.

Evidentemente, la elaboración de la mezcla de la reacción puede llevarse a cabo, después de la neutralización con un ácido cualquiera, también por medio de una extracción, de un lavado y/o de una filtración.

El nuevo procedimiento, que puede ser llevado a cabo tanto según una forma de trabajo continua así como, también, según una forma de trabajo discontinua, proporciona los productos finales con un elevado rendimiento y con una pureza elevada.

Las alcoxicarbonilamino-triazinas que pueden ser obtenidas por medio del procedimiento de conformidad con la invención constituyen valiosas materias primas para barnices.

Los ejemplos siguientes explicarán la invención con mayor detalle.

Todas las reacciones son llevadas a cabo, de manera preferente, bajo exclusión de la humedad. En el caso de las mezclas de alquilcarbonilamino-triazinas pueden ser separados los componentes individuales por medio de una HPLC (bucle de 20 µl; detector UV (250 nm); 1 ml/min, acetonitrilo : dihidrógenofosfato de potasio acuoso (0,05 mol/1) = 1:1; columna de Purospher-RP18e). Las indicaciones cuantitativas de los componentes en los ejemplos siguientes se llevan a cabo en porcentaje superficial (A %). La identificación de los productos se llevó a cabo por medio de la espectrometría de masas de alta resolución, en parte en forma de una combinación directa de HPLC-MS o por medio de una espectroscopía de resonancia nuclear ^{1}H y ^{13}C.

Ejemplo 1

Se dispusieron inicialmente 25 g (0,2 moles) de melamina, 1.200 ml de butanol y 180,1 g (1 mol) de metanolato de sodio (al 30 % en peso en metanol) a una temperatura de 20ºC. A continuación se destiló a presión reducida (460 mbares) hasta una cantidad de destilado de 130 ml aproximadamente. La mezcla de la reacción se calentó a 90ºC aproximadamente y se combinó, en el transcurso de uno minuto, con 59,5 g (0,66 moles) de carbonato de dimetilo. Una vez concluida la adición se continuó agitando durante 90 minutos a 95ºC aproximadamente la mezcla de la reacción heterogénea. Tras enfriamiento de la mezcla a 30ºC aproximadamente

se aportaron bajo agitación 210 g (1 mol) de ácido nítrico acuoso (al 30 % en peso) y 300 ml de agua. La fase acuosa se separó y la fase orgánica homogénea se lavó otras 2 veces con 300 ml de agua cada vez. Por medio de una concentración por evaporación de la fase orgánica resultó una solución butanólica de producto al 50 % en peso, que contenía preponderantemente 2,4,6-tris(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina, 2-metoxicarbonilamino-4,6-bis(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina y 2,4-bis-(metoxicarbonilamino)-6-butoxicarbonilamino-1,3,5-triazina (HPLC, ^{1}H-, ^{13}C-RMN).

Ejemplo 2

Se dispusieron inicialmente 25 g (0,2 moles) de melamina, 1.872 ml de heptanol y 180,1 g (1 mol) de metanolato de sodio (al 30 % en peso en metanol) a una temperatura de 20ºC. A continuación se destiló hasta una cantidad de destilado de 33 ml aproximadamente. La mezcla de la reacción se combinó en el transcurso de un minuto, aproximadamente a 90ºC, con 59,5 g (0,66 moles) de carbonato de dimetilo. Una vez concluida la adición se agitó durante otros 90 minutos a 100ºC la mezcla de la reacción heterogénea. Los componentes principales de la mezcla pudieron ser identificados, por medio del análisis directo de la mezcla de la reacción, como 2,4,6-tris-(heptiloxicarbonilamino)-1,3,5-triazina, 2-metoxicarbonilamino-4,6-bis(heptiloxicarbonilamino)-1,3,5-triazina y 2,4-bis(metoxicarbonilamino)-6-heptiloxicarbonilamino-1,3,5-triazina (HPLC, HPLC-MS).

Ejemplo 3

Se llevó a cabo el ejemplo 3 de manera análoga a la del ejemplo 1 pero, sin embargo, en lugar del butanol se emplearon 774 ml de etanol. Los componentes principales de la mezcla pudieron ser identificados, por medio del análisis directo de la mezcla de la reacción, como 2,4,6-tris(etoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina, 2-metoxicarbonilamino-4,6-bis(etoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina y 2,4-bis(metoxicarbonilamino)-6-etoxicarbonilamino-1,3,5-triazina (HPLC, HPLC-MS).

Ejemplo 4

Se llevó a cabo el ejemplo 4 de manera análoga a la del ejemplo 1 pero, sin embargo, en lugar del butanol se emplearon 1.002 ml de 2-propanol. Los componentes principales de la mezcla pudieron ser identificados, por medio del análisis directo de la mezcla de la reacción, como 2,4,6-tris(2-

propoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina, 2-metoxicarbonilamino-4,6-bis(2-propoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina y 2,4-bis(metoxicarbonilamino)-6-(2-propoxi)carbonilamino-1,3,5-triazina (HPLC, HPLC-MS).

Ejemplo 5

Se llevó a cabo el ejemplo 5 de manera análoga a la del ejemplo 1 pero, sin embargo, se emplearon 385 g de metanolato de litio (al 10 % en peso en metanol) en lugar del metanolato de sodio. Los componentes principales de la mezcla pudieron ser identificados, por medio del análisis directo de la mezcla de la reacción, como 2,4,6-trisbutoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina, 2-metoxicarbonilamino-4,6-bis(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina y 2,4-bis(metoxicarbonilamino)-6-butoxicarbonilamino-1,3,5-triazina (HPLC, HPLC-MS).

Ejemplo 6

Se dispusieron inicialmente 25 g (0,2 moles) de melamina, 300 ml de butanol, 115,8 g (0,64 moles) de metanolato de sodio (al 30 % en peso en metanol), 19,3 g (0,36 moles) de metanolato de sodio y 59,5 g (0,66 moles) de carbonato de dimetilo a 20ºC. La mezcla de la reacción se calentó a 95ºC, se agitó aproximadamente durante 60 minutos a esta temperatura. La mezcla de la reacción se elaboró como se ha explicado en el ejemplo 1 y contenía, de manera preponderante, 2,4,6-tris(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina, 2-metoxicarbonilamino-4,6-bis(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina y 2,4-bis(metoxicarbonilamino)-6-butoxicarbonilamino-1,3,5-triazina (HPLC).

Ejemplo 7

El ejemplo 7 se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo 6 pero, sin embargo, a una presión de 2 bares aproximadamente y a una temperatura de la reacción de 80ºC. La mezcla de la reacción se elaboró como se ha explicado en el ejemplo 1, y contenía de manera preponderante 2,4,6-tris(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina, 2-metoxicarbonilamino-4,6-bis(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina y 2,4-bis(metoxicarbonilamino)-6- butoxicarbonilamino-1,3,5-triazin(HPLC).

Ejemplo 8

Se cargaron 50 g (0,4 moles) de melamina, 134 ml de butanol, 151,3 g (2,8 moles) de metanolato de sodio (sólido) y 144 g (1,6 moles) de carbonato de dimetilo a una temperatura de 20ºC en un reactor amasador (reactor List). A continuación se

amasó la mezcla de la reacción durante 1 hora a 75ºC. Los componentes principales de la mezcla pudieron ser identificados, por medio del análisis directo de la mezcla de la reacción, como 2,4,6-tris(metoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina, 2-butoxicarbonilamino-4,6-bis(metoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina y 2,4-bis(butoxicarbonilamino)-6-metoxicarbonilamino-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina (HPLC, HPLC-MS).

Ejemplo 9

Se dispusieron inicialmente 25,2 g (0,2 moles) de melamina, 1.200 ml de butanol, 75,6 g (1,4 moles) de metanolato de sodio (sólido) y 72,06 g (0,8 moles) de carbonato de dimetilo a una temperatura de 20ºC. A continuación se calentó la mezcla de la reacción aproximadamente a 70ºC y se continuó agitando durante otros 90 minutos a 70ºC aproximadamente. Tras el enfriamiento de la mezcla a 30ºC aproximadamente se aportaron, bajo agitación, 294 g (1,4 moles) de ácido nítrico acuoso (al 30 % en peso) y 300 ml de agua. La fase acuosa se separó y la fase orgánica homogénea se lavó otras 2 veces con 300 ml de agua cada vez. Por medio de una concentración por evaporación de la fase orgánica resultó una solución butanólica de producto al 50 % en peso, que contenía de manera preponderante 2,4,6-tris(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina, 2-metoxicarbonilamino-4,6-bis-(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina y 2,4-bis(metoxicarbonilamino)-6-butoxicarbonilamino-1,3,5-triazina (HPLC, ^{1}H-, ^{13}C-RMN).

Ejemplo 10

La reacción se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo 9 pero, sin embargo, se aportaron 97 g (1 mol) de ácido fosfórico acuoso (al 85 % en peso) y 600 ml de agua en lugar del ácido nítrico después del enfriamiento de la mezcla hasta 30ºC aproximadamente bajo agitación. La fase acuosa se separó y la fase orgánica homogénea se lavó otras 2 veces con 300 ml de agua cada vez. Por medio de una concentración por evaporación de la fase orgánica resultó una solución butanólica de producto al 50 % en peso, que contenía de manera preponderante 2,4,6-tris(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina, 2-metoxicarbonilamino-4,6-bis(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina y 2,4-bis(metoxicarbonilamino)-6-butoxicarbonilamino-1,3,5-triazina (HPLC, ^{1}H-, ^{13}C-RMN).

Ejemplo 11

Se llevó a cabo la reacción de manera análoga a la de los ejemplos 9 y 10 pero, sin embargo, se mantuvo el valor del pH de la mezcla por debajo de 3 durante el proceso de lavado, por medio del aporte de ácido nítrico. Después de una elaboración ulterior análoga a la del ejemplo 10 resultó una solución butanólica de producto al 50 % en peso, que contenía de manera preponderante 2,4,6-tris(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina, 2-metoxicarbonilamino-4,6-bis-(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina y 2,4-bis(metoxicarbonilamino)-6-butoxicarbonilamino-1,3,5-triazina (HPLC, ^{1}H-, ^{13}C-RMN).

Ejemplo 12

La reacción se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo 9 pero, sin embargo, se aportaron 458 g (0,7 moles) de ácido sulfúrico acuoso (al 50 % en peso) y 600 ml de agua después del enfriamiento de la mezcla a 30ºC aproximadamente, en lugar del ácido nítrico, bajo agitación. La fase acuosa se separó y la fase orgánica homogénea se lavó otras 2 veces con 300 ml de agua cada vez. Por medio de una concentración por evaporación de la fase orgánica resultó una solución butanólica de producto al 50 % en peso, que contenía de manera preponderante 2,4,6-tris(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina, 2-metoxicarbonilamino-4,6-bis(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina y 2,4-bis(metoxicarbonilamino)-6-butoxicarbonilamino-1,3,5-triazina (HPLC, ^{1}H-, ^{13}C-RMN).

Ejemplo 13

Se aportaron 29 g (0,23 moles) de melamina, 82,9 g (0,92 moles) de carbonato de dimetilo y 87 g (1,61 moles) de metanolato de sodio en 1.200 ml de butanol. La mezcla de la reacción se agitó durante 3 horas a 78ºC. Tras enfriamiento hasta la temperatura ambiente se dosificaron, en el transcurso de 1 minuto, 338,2 g (286,6 moles) de ácido nítrico acuoso al 30 % en peso. Tras la separación de la fase acuosa se lavó la mezcla 3 veces con 200 ml de agua cada vez. La eliminación por destilación del agua y del butanol condujo a una solución butanólica al 50 % en peso, que contenía como componentes principales 2,4,6-tris(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina, 2-metoxicarbonilamino-4,6-bis(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina y 2,4-bis(metoxicarbonilamino)-6-butoxicarbonilamino-1,3,5-triazina (HPLC, ^{1}H-, ^{13}C-RMN).

Ejemplo 14

La reacción se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo 13 pero, sin embargo, se dosificó la melamina en 4 porciones iguales en el transcurso de 1,5 horas al carbonato de dimetilo, al metanolato de sodio y al butanol que habían sido dispuestos inicialmente. La elaboración se llevó a cabo también como se ha descrito en el ejemplo 13. Se obtuvo como resultado una solución butanólica al 50 % en peso que contenía, como componentes principales 2,4,6-tris(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina, 2-metoxicarbonilamino-4,6-bis(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina y 2,4-Bis(metoxicarbonilamino)-6-butoxicarbonilamino-1,3,5-triazina (HPLC, ^{1}H-, ^{13}C-RMN).

Ejemplo 15

Se combinaron 2,9 kg (23 moles) de melamina, 120 litros de butanol, 8,7 kg (161 moles) de metanolato de sodio y 8,3 kg (92 moles) de carbonato de dimetilo y se calentaron bajo agitación en el transcurso de una hora hasta 85ºC. La mezcla de la reacción se siguió agitando durante otras 2,5 horas a 85ºC y a continuación se enfrió a 35ºC. Se aportaron, bajo viva agitación. 33,8 kg (161 moles) de ácido nítrico acuoso al 30 % en peso y al cabo de otros 15 minutos se concluyó la agitación. Una vez verificada la separación de las fases se separó y se eliminó la fase acuosa. La fase orgánica se lavó 3 veces con 20 litros de agua cada vez. A continuación se concentró la fase orgánica bajo presión reducida. La solución resultante al 50 % en peso aproximadamente contenía preponderantemente 2,4,6-tris(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina (19,5 A %), 2-metoxicarbonilamino-4,6-bis(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina (41,5 A %), 2,4-bis(butoxicarbonilamino)-6-amino-1,3,5-triazina (2,8 A %), 2,4-bis(metoxicarbonilamino)-6-butoxicarbonilamino-1,3,5-triazina (25,6 A %), 2-metoxicarbonilamino-4-butoxicarbonilamino-6-amino-1,3,5-triazina (3,4 A %) así como tris(metoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina (4,6 A %).

Ejemplo 16

La reacción se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo 15 pero, sin embargo, se calentó la mezcla en el transcurso de una hora a 80ºC. A continuación se eliminaron por destilación aproximadamente 15 litros de disolvente en el transcurso de 30 minutos bajo presión reducida. La mezcla de la reacción se continuó agitando durante otras 2,5 horas a 80ºC y a continuación se enfrió a 35ºC. La elaboración se llevó a cabo como se ha descrito en el ejemplo 15. La solución resultante al 50 % en

peso aproximadamente contenía, de manera preponderante, 2,4,6-tris(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina (25,9 A %), 2-metoxicarbonilamino-4,6-bis(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina (44,6 A %), 2,4-bis(butoxicarbonilamino)-6-amino-1,3,5-triazina (2,4 A %), 2,4-bis(metoxicarbonilamino)-6-butoxicarbonilamino-1,3,5-triazina (21,0 A %), 2-metoxicarbonilamino-4-butoxicarbonilamino-6-amino-1,3,5-triazina (3,3 A %) así como tris(metoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina (2,0 A %).

Ejemplo 17

La reacción se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo 16 pero, sin embargo, sólo se agitó durante 2 horas a 80ºC una vez eliminados por destilación 15 litros de disolvente. A continuación se eliminaron por destilación de nuevo durante 30 minutos aproximadamente 15 litros de disolventes, antes de enfriar la mezcla de la reacción a 35ºC. La elaboración se llevó a cabo como se ha explicado en el ejemplo 15. La solución resultante al 50 % en peso aproximadamente contenía, de manera preponderante, 2,4,6-tris(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina (28,1 A %), 2-metoxicarbonilamino-4,6-bis(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina (42,75 A %), 2,4-bis(butoxicarbonilamino)-6-amino-1,3,5-triazina (3,0 A %), 2,4-bis(metoxicarbonilamino)-6-butoxicarbonilamino-1,3,5-triazina (18,4 A %), 2-metoxicarbonilamino-4-butoxicarbonilamino-6-amino-1,3,5-triazina (4,8 A %) así como tris(metoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina (1,8 A %).

Ejemplo 18

Se calentaron 120 litros de butanol y 8,7 kg (161 moles) de metanolato de sodio a 85ºC bajo presión reducida con eliminación por destilación del disolvente. A continuación se combinó la mezcla resultante, bajo agitación, con 2,9 kg (23 moles) de melamina y con 8,3 kg (92 moles) de carbonato de dimetilo. Al cabo de 2 horas de agitación a 85ºC se enfrió la mezcla de la reacción y se combinó con 39,45 kg (80,5 moles) de ácido sulfúrico acuoso al 20 % en peso y bajo viva agitación. La elaboración adicional se llevó a cabo como se ha descrito en el ejemplo 15. La solución resultante al 50 % en peso aproximadamente contenía los mismos componentes principales que en el caso del ejemplo 15 (HPLC-MS). El contenido en tris(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina fue del 36 A % (HPLC).

Ejemplo 19

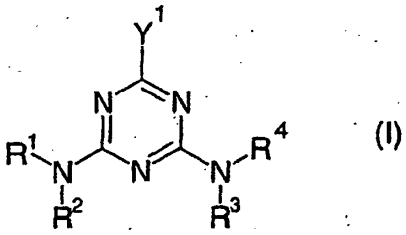
La reacción se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo 18 pero, sin embargo, se descargó durante la reacción en continuo, a 85ºC, una corriente de disolvente (destilación). La elaboración de la mezcla de la reacción se llevó a cabo como se ha descrito en el ejemplo 15. La solución del producto al 50 % en peso contenía preponderantemente tris(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina, cuyo contenido fue de 69 A % (HPLC).

Ejemplo 20

La reacción se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo 19 pero, sin embargo, se reemplazó durante la reacción el disolvente separado por destilación, en parte por butanol. La elaboración se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo 15. La concentración por evaporación total de la mezcla de la reacción proporcionó un producto sólido que estaba constituido preponderantemente por tris(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triazina (98 A %) (HPLC). El producto pudo ser recristalizado en acetonitrilo / n-hexano (difusión). Análisis: calculado: C 50,69, H 7,1, 0 22,5, N 19,71; encontrado: C 49,5, H 7,3, 0 23,1, N 18,6.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de alcoxicarbonilamino-triazinas de la fórmula I



(I)

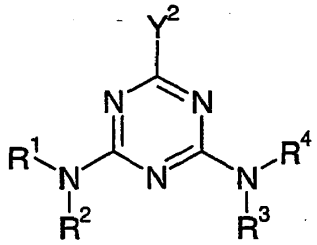
en la que

Y^1 significa hidrógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, fenilo substituido en caso dado por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono o por halógeno, o significa un resto de la fórmula NR^5R^6 y

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 y R^6 significan, de manera independiente entre sí, respectivamente hidrógeno o un resto de la fórmula COOX o significan X, significando X alquilo con 1 hasta 13 átomos de carbono, cuya estructura carbonada puede estar interrumpida por 1 o 2 átomos de oxígeno en función de éter,

con la condición de que, en la fórmula I, al menos uno de los restos R^1 hasta R^4, o cuando Y^1 signifique NR^5R^6, al menos uno de los restos R^1 hasta R^6 signifique el resto COOX,

por medio de la reacción de una triazina de la fórmula II



(II)

en la que

Y^2 significa hidrógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, amino o fenilo en caso dado substituido por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono o por halógeno, con la condición de que en la fórmula II, cuando Y^2 no signifique amino, al menos uno de los

restos R^1 hasta R^4 significa hidrógeno, y

R^1 hasta R^4 tienen respectivamente el significado que ha sido citado más arriba, con ésteres del ácido carbónico en presencia de un alcohol y de una base,

caracterizado porque se hace reaccionar la triazina de la fórmula II con carbonato de dimetilo y con un alcanol con 2 hasta 13 átomos de carbono, cuya estructura carbonada puede estar interrumpida por 1 o por 2 átomos de oxígeno en función de éter, en presencia de un metanolato alcalino o de un metanolato alcalinotérreo como base.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se emplea un alcanol con 2 hasta 13 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se emplea como base un metanolato alcalino.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 180ºC.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo con 1 hasta 50 moles de alcanol referido, respectivamente, a un equivalente molar de grupos amino substituibles en la triazina de la fórmula II.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo con 0,1 hasta 10 moles de carbonato de dimetilo referido, respectivamente, a un equivalente molar de grupos amino substituibles en la triazina de la fórmula II.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo con 0,1 hasta 10 equivalentes molares de metanolato alcalino o de metanolato alcalinotérreo referido, respectivamente, a un equivalente molar de grupos amino substituibles en la triazina de la fórmula II.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se disponen inicialmente la triazina II y el alcanol y a continuación se dosifican, en cualquier orden de prelación, el metanolato alcalino o el metanolato alcalinotérreo, en estado sólido y/o disuelto en alcanol, y el carbonato de dimetilo, pudiéndose llevar a cabo la dosificación del metanolato alcalino o del metanolato alcalinotérreo y del carbonato de dimetilo completamente antes del inicio de la reacción o, en parte, antes del inicio de la reacción y, en parte, después del inicio de la reacción.