



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|-----------|---|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07D 251/28</p> | A1 | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/00279</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Januar 1991 (10.01.91)</p> |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01055</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 2. Juli 1990 (02.07.90)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 39 21 918.6 4. Juli 1989 (04.07.89) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRÖTSCH, Georg [DE/DE]; Wachtelweg 1, D-6238 Hofheim am Taunus (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).</p> | | |
| <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), SU, US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> | | |
| <p>(54) Title: METHOD FOR PREPARING 2,4,6-TRIFLUORO-1,3,5-TRIAZINE</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 2,4,6-TRIFLUOR-1,3,5-TRIAZIN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method of preparing high yields of high-purity 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triazine (cyanuric fluoride) at relatively low temperatures by reacting 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (cyanuric chloride) or mixed chlorinated/fluorinated 1,3,5-triazines with an at least equivalent amount of sodium, potassium or caesium fluoride, or any mixture of these alkali metal fluorides, in a polar aprotic solvent at a temperature between about 30°C and about 110°C, and isolating by distillation the 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triazine thus formed.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur Herstellung von 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin (Cyanurfluorid) in hoher Reinheit und hoher Ausbeute bei relativ niederen Temperaturen, indem man 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin (Cyanurchlorid) bzw. gemischtchlorierte-fluorierte 1,3,5-Triazine mit der mindestens äquivalenten Menge Natrium-, Kalium- oder Cäsiumfluorid oder eines beliebigen Gemisches dieser Alkalimetallfluoride in einem dipolar aprotischen Lösungsmittel bei Temperaturen von etwa 30°C bis etwa 110°C umsetzt und das gebildete 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin durch Destillation isoliert.</p> | | |

* Siehe Rückseite

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | ES | Spanien | MG | Madagaskar |
| AU | Australien | FI | Finnland | ML | Mali |
| BB | Barbados | FR | Frankreich | MR | Mauritanien |
| BE | Belgien | GA | Gabon | MW | Malawi |
| BF | Burkina Fasso | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BG | Bulgarien | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BJ | Benin | HU | Ungarn | RO | Rumänien |
| BR | Brasilien | IT | Italien | SD | Sudan |
| CA | Kanada | JP | Japan | SE | Schweden |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SN | Senegal |
| CG | Kongo | KR | Republik Korea | SU | Soviet Union |
| CH | Schweiz | LI | Liechtenstein | TD | Tschad |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | TC | Togo |
| DE | Deutschland, Bundesrepublik | LU | Luxemburg | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DK | Dänemark | MC | Monaco | | |

Beschreibung

1

Verfahren zur Herstellung von 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin (Cyanurfluorid) in hoher Reinheit und hoher Ausbeute durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit einem Alkalimetallfluorid in einem dipolar aprotischen Lösungsmittel bei relativ niederen Temperaturen.

Cyanurfluorid ist eine wertvolle Ausgangsverbindung für Agrochemikalien, Pharmazeutika, Farbstoffe, Photochemikalien und optische Aufheller.

Es ist bekannt, daß man Cyanurfluorid durch Fluorierung von Cyanurchlorid mit Natriumfluorid in einem dipolar aprotischen Lösungsmittel herstellen kann (Tulloch, Coffman, J. Org. Chem. 25, 2016 (1960)). Hierbei wird zu einer Suspension von Natriumfluorid in Sulfolan Cyanurchlorid gegeben und die Reaktionsmischung von 45°C auf 248°C erhitzt. Das gebildete Cyanurfluorid destilliert aus der Reaktionsmischung ab. Die Ausbeute beträgt 74 % d.Th.. Nach der DE-OS 3 727 973 wird Cyanurfluorid nach der gleichen Methode gewonnen. Bereits als Mindesttemperatur der Umsetzung werden hier 75°C genannt. Nach Beispiel A und Zeilen 11 bis 15, Spalte 2 (Beschreibung) muß die Reaktionsmischung auf schließlich 220°C erhitzt werden, um Cyanurfluorid annähernd quantitativ, d.h. in 87 % Ausbeute zu erhalten. Als Nebenprodukte werden u.a. partiell fluorierte Substanzen, wie 6-Chlor-2,4-difluortriazin genannt, was vordergründig auf eine unvollkommene Umsetzung schließen läßt.

In EP-0 035 704 wird ein leicht verändertes Verfahren beschrieben. Cyanurchlorid oder gemischtchlorierte-fluorierte 1,3,5-Triazine werden, gegebenenfalls in Form

einer Schmelze oder gelöst in einem dipolar aprotischen Lösungsmittel, einer Suspension von

Natriumfluorid in einem dipolar aprotischen Lösungsmittel, insbesondere Sulfolan, zugesetzt, die auf 120°C bis 220°C, insbesondere 140 bis 160°C erwärmt ist.

Cyanurfluorid wird aus der Reaktionsmischung durch Destillation erhalten, wobei selbst in Gegenwart eines Zwischensieders im Vakuum gearbeitet werden muß, um das gebildete Cyanurfluorid vollständig abtrennen zu können.

Bei diesen bekannten Verfahren wird die Reaktionsmischung über einen größeren Teil der Reaktionszeit (Tulloch, Coffman) über etwa 120°C bzw. über die gesamte Reaktionszeit (EP-O 035 704) bei Temperaturen über 120°C, vorzugsweise bei 140°-160°C, gehalten. Selbst unter Zusatz von Phasentransferkatalysatoren, wie z.B. 18-Krone-6 (CS 247 969, JP 61 047 465) sind Temperaturen von ca. 140°-400°C erforderlich, um in einem dipolar aprotischen Lösungsmittel aus Cyanurchlorid mit Alkalimetallfluoriden Cyanurfluorid zu erhalten.

Diese Verfahren bestätigen damit das bisher herrschende Vorurteil, daß die Herstellung von Cyanurfluorid (2,4,6-trifluor-1,3,5-triazin) aus Cyanurchlorid und Kaliumfluorid sehr hohe Reaktionstemperaturen erfordert (HOUBEN-WEYL, Band V/3, 1962).

Demgegenüber wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin (Cyanurfluorid) in hoher Reinheit und praktisch quantitativer Ausbeute bei relativ niedrigen Temperaturen vorteilhaft herstellen kann, indem man 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin (Cyanurchlorid) bzw. gemischtchlorierte-fluorierte 1,3,5-Triazine mit der mindestens äquivalenten Menge Natrium-, Kalium- oder Cäsiumfluorid oder eines beliebigen Gemisches dieser

Alkalimetallfluoride in einem dipolar aprotischen Lösungsmittel bei einer Temperatur von etwa 30°C bis etwa 110°C, vorzugsweise etwa 50°C bis etwa 105°C, insbesondere etwa 70°C bis etwa 100°C, umgesetzt.

5

Im einzelnen kann so verfahren werden, daß man Cyanurchlorid und/oder gemischtchlorierte-fluorierte 1,3,5-Triazine, das Alkalimetallfluorid bzw. Mischungen der Alkalimetallfluoride und das dipolar aprotische Lösungsmittel mischt und sich auf die gewünschte Reaktionstemperatur erwärmen läßt (Nutzung der bei der Umsetzung freiwerdenden Reaktionswärme) oder auf die gewünschte Reaktionstemperatur erwärmt.

15 Es kann jedoch auch so verfahren werden, daß das Cyanurchlorid als Feststoff, als Schmelze oder gelöst oder suspendiert in einem inerten Lösungsmittel der Suspension des Alkalimetallfluorids oder des Gemisches der Alkalimetallfluoride in einem dipolar aprotischen Lösungsmittel zudosiert wird.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß das Alkalimetallfluorid bzw. das Gemisch aus den Alkalimetallfluoriden als Feststoff oder als Suspension in einem inerten Lösungsmittel der Mischung aus Cyanurchlorid und/oder gemischtchlorierten-fluorierten 1,3,5-Triazinen und dem dipolar-protischen Lösungsmittel zudosiert wird.

30 Schließlich kann auch so gearbeitet werden, daß das Cyanurchlorid, gemischt mit oder gelöst in gemischtchlorierten-fluorierten 1,3,5-Triazinen, gegebenenfalls unter Zusatz eines inerten Lösungsmittels, der Suspension des Alkalimetallfluorides oder des Gemisches aus Alkalimetallfluoriden in einem dipolar aprotischen Lösungsmittel zudosiert wird.

35

4

Als dipolar aprotisches Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich jedes dipolar aprotische Lösungsmittel, das bekanntermaßen in Chlor/Fluor-Austausch-Reaktionen eingesetzt werden kann und gegenüber den halogenierten Triazinen inert ist. Besonders geeignet ist das Sulfolan.

Es ist zweckmäßig, das Alkalimetallfluorid in einem etwa 5 bis etwa 50 %igen, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 20%igen molaren Überschuß gegenüber der benötigten äquivalenten Menge, bezogen auf das Cyanurchlorid, einzusetzen. Man kann zwar auch einen über 50 % hinausgehenden molaren Überschuß anwenden, doch ist hierbei praktisch kein Vorteil mehr verbunden und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens leidet.

Das Verfahren kann sowohl bei Normaldruck als auch bei Unterdruck oder Überdruck durchgeführt werden.

Sofern bei den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen des Verfahrens von "inerten Lösungsmitteln" die Rede ist, so handelt es sich hierbei um beliebige, gegenüber den Ausgangs- und Endverbindungen des Verfahrens unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmitteln, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Toluol, Xylol oder Tetrachlorethylen oder um das als Reaktionsmedium eingesetzte dipolar aprotische Lösungsmittel oder um ein anderes dipolar aprotisches Lösungsmittel, das ebenfalls gegenüber Ausgangs- und Endverbindungen unter den Reaktionsbedingungen inert ist.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt vor allem darin, daß bisher die Umsetzung in einem Temperaturbereich durchgeführt wurde, in dem bereits merkliche Rückreaktion des gebildeten Cyanurfluorids stattfindet. So erhält man in Sulfolan Chlordifluortriazin bei 140°C in 5 h in 4 %iger Ausbeute aus Cyanurfluorid in

Gegenwart eines 86 %igen KCl/KF-Gemisches. Dies ist ein Salzgemisch, wie es typischerweise nach Abschluß der Fluorierung von Cyanurchlorid mit Kaliumfluorid bei Einsatz 20 %igen Überschusses vorliegt. Bei 190°C erfolgt unter
5 sonst gleichen Bedingungen raschere Umwandlung von Cyanurfluorid durch Fluor/Chlor-Austausch. Nach ca. 10 h sind bereits 25 % des Cyanurfluorids zu Chlordifluor- und Dichlorfluortriazin umgesetzt (vgl. Beispiele 1 und 2). Demgegenüber tritt dieser Nachteil - Rückreaktion des
10 gebildeten Cyanurfluorids - nicht auf, wenn bei Temperaturen bis etwa 110°C gearbeitet wird (vgl. Beispiel 3). Es wird somit schnell und quantitativ Cyanurfluorid gebildet. Ein Gleichgewicht zwischen gemischtchlorierten-fluorierten Triazinen und Cyanurfluorid stellt sich nicht ein.

15
Zudem ist gegenüber den bisherigen Verfahren zur Herstellung von Cyanurfluorid aus Cyanurchlorid oder gemischtchlorierten-fluorierten 1,3,5-Triazinen mit Alkalimetallfluoriden bei hohen Temperaturen eine deutliche
20 Energieeinsparung und damit eine wirtschaftlichere Synthese von Cyanurfluorid möglich.

Die Isolierung des Cyanurfluorids erfolgt auf an sich übliche Weise durch schonende Destillation entweder in
25 Gegenwart des Alkalimetallchlorids oder nach Abtrennen des angefallenen Salzes, wobei gegebenenfalls Vakuum angewendet wird.

30 Zur Gewinnung von Cyanurfluorid hoher Reinheit ist keine aufwendige Abtrennung von gemischtchlorierten-fluorierten 1,3,5-Triazinen nötig, da diese nach Abschluß der Umsetzung nicht mehr in der Reaktionsmischung enthalten sind.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu werden. (In den Beispielen wird 1,3,5-Triazin als "s-Triazin" bezeichnet.)

6

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Eine Suspension von 70,3 g KCl/KF-Mischung (86,5 Gew.-% KCl) in 138 g trockenem Sulfolan wird mit 30,6 g Cyanurfluorid bei Raumtemperatur versetzt und anschließend bei 140°C gerührt. Laut gaschromatographischer Analyse ("GC-Analyse") der Reaktionsmischung haben sich nach 5 Stunden 4 % des eingesetzten Cyanurfluorids in Chlordifluortriazin umgewandelt.

10

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Eine Reaktionsmischung, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird bei 190°C gerührt. Nach 10 Stunden enthält die Reaktionsmischung laut GC-Analyse s-Triazine in folgender Verteilung: 75 % Cyanurfluorid, 6 % Chlordifluor-s-triazin, 19 % Dichlorfluor-s-triazin.

15

Beispiel 3

Eine Reaktionsmischung, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird 5 Stunden bei 100°C gerührt. Laut GC ist kein Fluor/Chlor-Austausch am Cyanurfluorid nachzuweisen. Das Cyanurfluorid kann quantitativ zurückgewonnen werden.

20

25

Beispiel 4

46,1 g Cyanurchlorid werden bei 40°C zu einer Suspension von 52,3 g Kaliumfluorid in 175 g trockenem Sulfolan zugegeben und in 20 Minuten auf 80°C erwärmt. Nach 80 minütigem Rühren bei dieser Temperatur beträgt die Ausbeute laut GC 99,2 % der Theorie.

30

Beispiel 5

67,5 g Cyanurchlorid werden bei 30°C mit einer Suspension von 104,6 g Kaliumfluorid in 300 g Sulfolan in einem

35

wärmeisolierten Reaktionsgefäß gemischt. Innerhalb von 10 Minuten erwärmt sich die Reaktionsmischung gleichmäßig auf 97°C. GC-Kontrolle zeigt, daß sich Cyanurchlorid bereits quantitativ zu Cyanurfluorid umgesetzt hat.

5

Beispiel 6

Zu einer Suspension von 384 g Kaliumfluorid in 700 g Sulfolan werden bei 100°C eine ebenfalls 100°C heiße Lösung von 369 g Cyanurchlorid in 500 g Sulfolan innerhalb von 2 Stunden zugetropft. GC-Kontrolle der Reaktionsmischung zeigt, daß sich Cyanurchlorid quantitativ zu Cyanurfluorid umgesetzt hat. Anschließend wird Cyanurfluorid bei einem Druck von 500 bis 100 mbar abdestilliert. Die Ausbeute beträgt 257 g (95 % d.Th.); Gehalt: 99,4 Flächen-% (GC).

15

Beispiele 7 bis 10

Verfahrensdurchführung analog Beispiel 6. Einsatzmengen und Ausbeuten sind in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt.

20

| Bei- spiel | NaF [g] | KF [g] | CsF [g] | Cyanurchlorid [g] | Sulfolan [g] | Cyanurfluorid [g] |
|---------------|------------|-----------|------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| 7 | 302 | - | - | 369 | 1000 | 251 |
| 8 | 134 | 13 | - | 184 | 550 | 122 |
| 9 | - | 191 | 19 | 184 | 700 | 126 |
| 10 | 139 | - | 14 | 184 | 550 | 125 |

25

30 Beispiel 11

30 g einer Mischung aus Cyanurchlorid (8,6 Gew.-%) Dichlorfluor-s-triazin (9,5 Gew.-%), Chlordifluor-s-triazin (16,4 Gew.-%) und Cyanurfluorid (65,5 Gew.-%) werden zu 20 g KF in Sulfolan gegeben und bei 60° bis 70°C gerührt. Nach 40 Minuten sind laut GC alle chlorhaltigen Triazine in Cyanurfluorid umgewandelt.

35

Beispiel 12

In einem 2 l-Autoklav wird eine Mischung aus 184 g Cyanurchlorid, 209 g Kaliumfluorid und 900 g Sulfolan 4 Stunden auf 100°C erhitzt. Es stellt sich ein Überdruck von ca. 0,8 bar ein. Laut GC erfolgte quantitativer Umsatz des Cyanurchlorids zu Cyanurfluorid.

Beispiel 13

Bei 100°C werden 209 g Kaliumfluorid über 1 Stunde zu 184 g Cyanurchlorid in 800 g Sulfolan zudosiert und anschließend noch 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Laut GC ist der Umsatz des Cyanurchlorids zum Cyanurfluorid quantitativ.

Beispiel 14

Analog Beispiel 6 werden 184 g Cyanurchlorid mit 192 g Kaliumfluorid umgesetzt. Nach Absaugen des nach Reaktionsende angefallenen KCl/KF-Gemisches und Nachwaschen mit 600 g Chlorbenzol wird Cyanurfluorid aus der Mutterlauge abdestilliert. Die Ausbeute beträgt 129 g (96 % der Theorie).
Gehalt: 99,9 Fl-% (GC).

Der Siedepunkt des nach den Beispielen 6 bis 10 und 14 erhaltenen und isolierten Cyanurfluorids ist 72,5 bis 73,0°C.

Beispiel 15 (Vergleichsbeispiel)

Eine 140°C heiße Lösung von 111 g Cyanurchlorid in 60 g Sulfolan wird in 15 Minuten zu einer 160°C heißen Suspension von 90,8 g NaF in 104 g Sulfolan zudosiert und dann 1 Stunde bei 190°C nachgerührt, wobei insgesamt bereits etwa 3/4 des Gesamtfluorids überdestillieren. Restliches Produkt wird bei 500 mbar bis 50 mbar abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 74,2 g (92 % der Theorie). Laut GC setzt sich das Produkt wie folgt zusammen: Cyanurfluorid 97,7 %, Chlordifluortriazin 1,5 %, Dichlorfluortriazin 0,5 %, unbekannte Verbindungen 0,3 %.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von
2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin (Cyanurfluorid) in hoher
Reinheit und hoher Ausbeute bei relativ niederen
Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß man
5 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin (Cyanurchlorid) bzw.
gemischtchlorierte-fluorierte 1,3,5-Triazine mit der
mindestens äquivalenten Menge Natrium-, Kalium- oder
Cäsiumfluorid oder eines beliebigen Gemisches dieser
Alkalimetallfluoride in einem dipolar aprotischen
10 Lösungsmittel bei Temperaturen von etwa 30°C bis etwa
110°C umsetzt und das gebildete 2,4,6-Trifluor-1,3,5-
triazin durch Destillation isoliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
15 man bei Temperaturen von etwa 50°C bis etwa 105°C
umsetzt.
3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen von
20 etwa 70°C bis etwa 100°C umsetzt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß man Cyanurchlorid und/oder
gemischtchlorierte-fluorierte 1,3,5-Triazine, das
25 Alkalimetallfluorid bzw. Mischungen der
Alkalimetallfluoride und das dipolar aprotische
Lösungsmittel mischt und sich auf die gewünschte
Reaktionstemperatur erwärmen läßt oder auf die
gewünschte Reaktionstemperatur erwärmt.
30
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß das Cyanurchlorid als
Feststoff, als Schmelze oder gelöst oder suspendiert in
einem inerten Lösungsmittel der Suspension des

Alkalimetallfluorids oder des Gemisches der Alkalimetallfluoride in einem dipolar aprotischen Lösungsmittel zudosiert wird.

- 5 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetallfluorid bzw. das Gemisch aus den Alkalimetallfluoriden als Feststoff oder als Suspension in einem inerten Lösungsmittel der Mischung aus Cyanurchlorid und/oder
- 10 gemischtchlorierten-fluorierten 1,3,5-Triazinen und dem dipolar-aprotischen Lösungsmittel zudosiert wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß gemischtchlorierte-fluorierte 1,3,5-Triazine oder das Cyanurchlorid,
- 15 gemischt mit oder gelöst in gemischtchlorierten-fluorierten 1,3,5-Triazinen, gegebenenfalls unter Zusatz eines inerten Lösungsmittels, der Suspension des Alkalimetallfluorides oder des Gemisches aus den Alkalimetallfluoriden in
- 20 einem dipolar aprotischen Lösungsmittel zudosiert wird.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der Isolierung des
- 25 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazins die angefallenen Alkalimetallchloride abtrennt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Normaldruck,
- 30 Unterdruck oder Überdruck arbeitet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP/ 90/01055

| | | |
|---|--|-------------------------------------|
| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁵ | | |
| According to international Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC | | |
| Int. Cl. ⁵ | C 07 D 251/28 | |
| II. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum Documentation Searched ⁷ | | |
| Classification System | Classification Symbols | |
| Int. Cl. ⁵ | C 07 D 251/00 | |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸ | | |
| | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ | | |
| Category ⁹ | Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ |
| A | EP, A, 0035704 (BAYER AG) 16 September 1981 see claims cited in the application ----- | 1 |
| A | The Journal of Organic Chemistry, Vol. 25, 1960, (Columbus, Ohio, US), C.W. Tullock et al.: "Synthesis of fluorides by metathesis with sodium fluoride", pages 2016-1029 see pages 2016, 2017 cited in the application ----- | 1 |
| <p>⁹ Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p> | | |
| IV. CERTIFICATION | | |
| Date of the Actual Completion of the International Search | Date of Mailing of this International Search Report | |
| 3 September 1990 (03.09.90) | 3 October 1990 (03.10.90) | |
| International Searching Authority | Signature of Authorized Officer | |
| EUROPEAN PATENT OFFICE | | |

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9001055
SA 37871

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 25/09/90. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| EP-A- 0035704 | 16-09-81 | DE-A- 3008923 | 17-09-81 |
| | | JP-A- 56139470 | 30-10-81 |
| | | US-A- 4329458 | 11-05-82 |
| ----- | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/01055

| | | |
|--|--|---|
| I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| Int.Cl. ⁵ C 07 D 251/28 | | |
| II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE | | |
| Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷ | | |
| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole | |
| Int.Cl. ⁵ | C 07 D 251/00 | |
| Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸ | | |
| III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ | | |
| Art* | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. 13 |
| A | EP, A, 0035704 (BAYER AG) 16. September 1981 siehe Ansprüche in der Anmeldung erwähnt | 1 |
| A | The Journal of Organic Chemistry, Band 25, 1960, (Columbus, Ohio, US), C.W. Tullock et al.: "Synthesis of fluorides by metathesis with sodium fluoride", Seiten 2016-1029 siehe Seiten 2016, 2017 in der Anmeldung erwähnt | 1 |
| ----- | | |
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> | | |
| IV. BESCHEINIGUNG | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 3. September 1990 | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts - 3. 10. 90 |
| Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt | | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten M. Peis M. PEIS |

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9001055
 SA 37871

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 25/09/90
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|----------------------------------|
| EP-A- 0035704 | 16-09-81 | DE-A- 3008923 JP-A- 56139470 US-A- 4329458 | 17-09-81 30-10-81 11-05-82 |
| ----- | | | |

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82