

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup> C07D 251/26	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년05월27일 10-0491587 2005년05월18일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2002-7001514	(65) 공개번호	10-2002-0035846
(22) 출원일자	2002년02월04일	(43) 공개일자	2002년05월15일
번역문 제출일자	2002년02월04일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2001/005650	(87) 국제공개번호	WO 2002/04430
국제출원일자	2001년06월29일	국제공개일자	2002년01월17일

(81) 지정국

    국내특허 : 중국, 대한민국, 미국,  
    EP 유럽특허 : 오스트리아, 스위스, 독일, 프랑스, 영국, 이탈리아,

(30) 우선권주장      JP-P-2000-00207802      2000년07월10일      일본(JP)

(73) 특허권자      가부시끼가이샤 도꾸야마  
    일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1

(72) 발명자      사이조마사코  
    일본국야마구찌켄도꾸야마시미카게쵸1-1가부시끼가이샤도꾸야마내  
  
    히라노나오키  
    일본국야마구찌켄도꾸야마시미카게쵸1-1가부시끼가이샤도꾸야마내

(74) 대리인      문두현  
    문기상

심사관 : 정영자

(54) 트리아진 화합물의 제조 방법

요약

본 발명에서는, 할로젠화 시아놀과 메탄올 등의 알콜 화합물을 탄산수소나트륨 등의 알카리의 존재하에 반응시켜 4,6-디알콕시-1,3,5-트리아진-2-할라이드를 제조할 때, 반응 개시시의 반응계 내에 존재하는 수분량을 할로젠화 시아놀 1몰에 대해서 0.5몰 이하로 하거나, 또는 반응기간 중의 반응계내에 존재하는 수분량을 할로젠화 시아놀 1몰에 대해서 2.5몰 이하로 함을 특징으로 한다.

본 발명에 의하면, 4,6-디알콕시-1,3,5-트리아진-2-할라이드를 고수율로 제조할 수 있다.

색인어

할로젠화 시아놀, 트리아진 화합물, 4급 암모늄염 제조 방법

명세서

기술분야

본 발명은 의농약의 중간체로서 유용한 트리아진 화합물을 고수율로 제조하는 방법, 및 그 방법에 의해 얻어진 트리아진 화합물을 사용하여 축합제로서 유용한 4급 암모늄염을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

4-(4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진-2-일)-4-메틸몰포린 클로라이드 등의 몰포린의 4위치의 질소원자가 4급화하여, 그 질소 원자에 4,6-디알콕시-1,3,5-트리아진-2-일기 및 알킬기가 결합한 4급 암모늄염은, 에스테르 화합물이나 아미드 화합물을 제조할 때의 촉합제로서 유용한 화합물이다.

상기 4급 암모늄염은, 2-할로-4,6-디알콕시-1,3,5-트리아진과 4-알킬몰포린을 반응시킴으로써 제조할 수 있고, 상기 트리아진 화합물의 제조 방법으로는, 염화시아놀 1몰에 대해, 탄산수소나트륨 3몰 및 물 2.7몰의 존재 하, 알콜화합물과 염화시아놀을 작용시키는 방법이 알려져 있다[합성 커뮤니케이션즈(SYNTHETIC COMMUNICATIONS), Vol.26, No.18, pp.3491~3494, 1996].

<발명이 해결하고자 하는 과제>

그러나, 상기 방법에서, 트리아진 화합물의 취득 수율은 65%로 낮고, 만족스럽지 못하였다. 따라서, 본 발명은 상기 트리아진 화합물을 고수율로 제조하는 방법을 제공하고, 또한 상기 4급 암모늄염을 효율 좋게 제조하는 방법을 제공함을 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

<상기 과제를 해결하기 위한 수단>

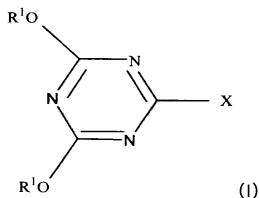
본 발명자들은, 이러한 과제를 해결하기 위해 예의 검토하였다. 그 결과, 알콜화합물과 염화시아놀을 반응시키는 종래 방법에서는 탄산수소염은 수용액의 형태로 사용되기 때문에 반응계내에는 대량의 물이 존재하지만, 우연히도 탄산수소염을 유기용매에 현탁시켜 사용하는 등의 방법에 의해, 반응 개시시에 반응계내의 수분량을 매우 적게 하거나, 혹은 반응 기간 중에 반응계내에 존재하는 수분량을 매우 적게 한 경우에는, 상기 트리아진 화합물의 수율이 현저하게 향상함을 알았다. 그래서 검토를 더 행한 결과, 반응 개시시의 수분량을 특정값 이하로 한 경우에는, 반응에 의해 부생하는 수분을 제거하지 않아도 높은 수율로 목적물을 얻을 수 있음을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉, 본 발명은 할로젠화 시아놀과 하기식



(식 중, R<sup>1</sup>는 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 탄소수 6~8의 아릴기이다.)

으로 표시되는 알콜화합물을 알칼리의 존재 하에 반응시켜, 하기 일반식(I)



(식 중, R<sup>1</sup>는 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 탄소수 6~8의 아릴기이고, X는 할로젠 원자이다.)

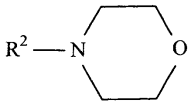
으로 표시되는 트리아진 화합물(2-할로-4,6-디알콕시-1,3,5-트리아진)을 제조하는 방법에 있어서, 반응 개시시의 반응계내에 존재하는 수분량을 할로젠화 시아놀 1몰에 대해서 0.5몰 이하로 함을 특징으로 하는 상기 일반식(I)으로 표시되는 트리아진 화합물의 제조 방법이다.

또한, 본 발명의 다른 태양은, 할로젠화 시아놀과 상기 알콜화합물을 알칼리의 존재하에 반응시켜, 상기 트리아진 화합물을 제조하는 방법에 있어서, 반응 기간 중에 반응계내에 존재하는 수분량을 할로젠화 시아놀 1몰에 대해서 2.5몰 이하로 함을 특징으로 하는 트리아진 화합물의 제조 방법이다.

또한, 본 발명에서, 알칼리로는, 탄산수소염이 특히 바람직하게 사용된다.

상기 본 발명의 트리아진 화합물의 제조 방법에 의하면, 고수율로 목적물을 얻을 수 있다.

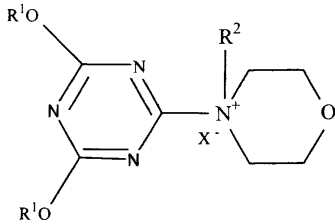
또한, 다른 본 발명은, 상기 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지고, 상기 일반식(I)으로 표시되는 트리아진 화합물을 함유하는 반응 용액으로부터 난수용성(slightly water-soluble) 유기용매를 사용하여 트리아진 화합물을 추출하고, 얻어진 트리아진 화합물의 난수용성 유기 용액과 하기 일반식(II)



(II)

(식 중, R<sup>2</sup>는 탄소수 1~4의 알킬기이다.)

으로 표시되는 몰포린 화합물을 혼합하여 반응시킴을 특징으로 하는 하기 일반식(III)



(III)

(식 중, R<sup>1</sup>는 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 탄소수 6~8의 아릴기이고, R<sup>2</sup>는 탄소수 1~4의 알킬기이고, X는 할로젠 원자이다.)

으로 표시되는 4급 암모늄염의 제조 방법이다.

상기 제조 방법에 의하면, 트리아진 화합물의 생성 효율이 높기 때문에, 알콜화합물이나 할로젠화 시아놀 등의 1차 원료로부터 출발하는 전체 제조 공정의 관점에서, 최종 목적물인 상기 4급 암모늄염을 효율적으로 제조할 수 있다.

<발명을 실시하기 위한 최량의 형태>

본 발명에 의한 트리아진 화합물의 제조 방법은, 반응 개시시에 반응계내에 존재하는 물의 양을 특정값 이하로 하거나, 또는 반응 기간 중에 반응계내에 존재하는 물의 양을 특정값 이하로 하는 점을 제외하면, 할로젠화 시아놀과 알콜화합물을 알칼리의 존재 하에 반응시키는 종래의 제조 방법과 특별히 다른 것은 없다.

즉, 할로젠화 시아놀로는, 종래 공지의 화합물을 하등 제한 없이 사용할 수 있다. 구체적으로 예시하면, 염화시아놀, 브롬화시아놀, 요오드화시아놀 등을 들 수 있다. 이중에서도 특히 입수가 용이한 염화시아놀을 적합하게 사용할 수 있다.

또한, 알콜화합물로는, 하기식



(식 중, R<sup>1</sup>은 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 탄소수 6~8의 아릴기이다.)

으로 표시되는 알콜화합물을 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 알콜화합물을 구체적으로 예시하면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필알콜, 부탄올, tert-부틸알콜, 페놀, 크레졸, 크실레놀 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 최종 목적물인 4급 암모늄염의 축합제로서의 유용성의 관점 등에서, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필알콜, 부탄올 등의 탄소수 1~4의 알킬알콜 화합물이 적합하게 사용된다.

본 발명에 사용되는 알콜화합물의 양으로는, 화학양론의 관점에서 할로젠화 시아놀 1몰에 대해 알콜화합물 2몰이상을 사용하는 것이 좋지만, 높은 반응 효율의 관점에서 알콜화합물은 반응 용매의 기능을 갖는 것이 바람직하다. 알콜화합물을 반응 용매로서 사용할 때에는 알콜의 양이 너무 적으면, 응집이나 응고가 일어나서, 교반 등에 지장을 주기 때문에, 알콜화합물은 할로젠화 시아놀 1몰에 대해 5~50몰, 특히 5~30몰 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에서 사용할 수 있는 알칼리로는 탄산수소염 등의 염기성염, 유기 아민 혹은 무기 아민 등이 사용되고, 특히 탄산수소염이 바람직하게 사용된다. 탄산수소염으로는 종래 공지의 화합물이 하등 제한없이 사용된다. 본 발명에 사용할 수 있는 탄산수소염을 구체적으로 예시하면, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨 및 탄산수소암모늄을 들 수 있다. 이들 중에서 탄산수소나트륨과 탄산수소칼륨이 바람직하게 사용된다.

알칼리의 사용량으로는, 양이 너무 적으면, 알콜화합물과 할로젠화 시아놀이 반응하여 생성하는 염화수소가 중화되지 않아 반응의 진행이 어려워지고, 너무 양이 많으면 슬러리 점도가 높아져서, 교반 등에 장애가 일어나기 때문에, 할로젠화 시아놀 1몰에 대해, 2~3몰, 바람직하게는 2.05~2.8몰의 범위 중에서 선택하는 것이 좋다.

또한, 본 발명의 트리아진 화합물의 제조 방법에서는, 알콜화합물에 부가하여 불활성 유기용매를 사용할 수도 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 유기용매의 예로는 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 헥산 및 헵탄 등의 지방족 탄화수소류; 디클로로메탄 및 4염화탄소 등의 할로겐화 지방족 탄화수소류; 아세트산에틸, 아세트산프로필 및 아세트산부틸 등의 에스테르류; 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 1,4-디옥산 및 테트라하이드로푸란 등의 에테르류, 아세토니트릴 및 프로피오니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 및 N-메틸피롤리돈 등의 아미드류; 및 디메틸설폭사이드 등을 들 수 있다. 이들 유기용매는 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 좋다. 이들 유기용매의 사용량에 특별한 제한은 없지만, 반응 속도의 관점에서, 알콜화합물의 몰수에 대하여, 바람직하게는 100배를 이하, 보다 바람직하게는 10배를 이하, 특히 바람직하게는 1배를 이하로 한다.

본 발명의 트리아진 화합물의 제조 방법에서는, 목적으로 하는 트리아진 화합물을 고수율로 취득하기 위해서, 반응 개시시의 계내에 존재하는 수분량을 할로겐화 시아놀 1몰에 대해서 0.5몰 이하로 하거나, 또는 반응 기간 중의 계내에 존재하는 수분량을 할로겐화 시아놀 1몰에 대해서 2.5몰 이하로 할 필요가 있다. 반응 개시시의 수분량이 할로겐화 시아놀 1몰에 대해서 0.5몰을 넘거나, 또는 반응 기간 중의 수분량이 할로겐화 시아놀 1몰에 대해서 2.5몰을 넘는 경우에는, 고수율로 트리아진 화합물을 얻을 수 없다. 목적물의 수율이 높은 관점에서, 반응 개시시에 반응계내에 존재하는 수분량을 할로겐화 시아놀 1몰에 대해서, 바람직하게는 0.2몰 이하, 보다 바람직하게는 0.1몰 이하, 특히 바람직하게는 0.05몰 이하로 제어하거나, 반응 기간 중에 반응계내에 존재하는 수분량을 할로겐화 시아놀 1몰에 대해서, 바람직하게는 2.2몰 이하, 보다 바람직하게는 2.1몰 이하, 특히 바람직하게는 2.05몰 이하로 제어한다.

반응 개시시의 수분량 또는 반응 기간 중의 수분량을 저감하는 방법에 특별한 제한은 없으며, 알칼리를 수용액의 형태로 사용하지 않고, 유기용매에 현탁하여 사용하는 동시에, 각 반응시제나 반응 용매를 충분히 건조하여 사용하면 좋다. 각 반응시제중의 수분량은 칼 피셔법(Karl Fisher's method), 가스크로마토그래피, 열천칭법(thermobarance method) 등으로 측정할 수 있다.

또한, 알콜과 할로겐화 시아놀의 반응이 진행하면, 할로겐화 시아놀 1몰에 대해서 2몰의 물이 부생하지만, 반응 초기의 수분량을 할로겐화 시아놀 1몰에 대해서 0.5몰 이하로 제어해 두면, 반응 중에 어떠한 탈수 처리를 행하지 않아도 높은 수율로 목적물을 얻을 수 있다. 그러나, 높은 수율로 목적물을 얻기 위해서는, 건조 가스 분위기 하에서 반응을 행하는 등, 반응 중에 외부로부터 물이 혼입하는 것을 방지하고, 반응중의 계내에 존재하는 수분량을 상기와 같이 제어하는 것이 적합하다.

할로겐화 시아놀과 알콜화합물을 알칼리의 존재하에 반응시키는 방법은, 반응 개시시의 반응계내의 수분량이 할로겐화 시아놀 1몰에 대해서 0.5몰 이하가 되도록 하는 것 외에는 특별한 제한은 없으나, 반응에 의해 염화수소가 생성되기 때문에, 알콜에 알칼리(특히 탄산수소염)를 첨가한 뒤에 할로겐화 시아놀을 첨가하여, 알콜과 할로겐화 시아놀을 접촉시켜 반응시키는 것이 바람직하다.

이 때의 할로겐화 시아놀의 농도에 특별한 제한은 없지만, 농도가 너무 낮으면, 배치당 수율이 떨어져 경제적이지 못하고, 농도가 너무 높으면 교반 등에 지장을 주기 때문에, 통상 할로겐화 시아놀의 농도는 0.1~60중량%, 바람직하게는 1~50중량%의 범위에서 선택하는 것이 좋다.

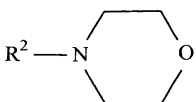
또한, 반응 온도로는, 특별한 제한은 없지만, 온도가 너무 낮으면 반응 속도가 작아지고, 온도가 너무 높으면 부반응을 조장하기 때문에, 통상, 계의 응고점~계의 비점, 바람직하게는, 0℃~100℃의 범위에서 선택하는 것이 좋다. 반응 시간은 알콜 또는 탄산수소염의 종류에 따라 크게 다르기 때문에 한 마디로는 말할 수는 없지만, 1~24시간 정도이면 충분하다. 또한, 반응은 감압, 상압 및 가압 중 어느 조건 하에서도 실시할 수 있다.

상기와 같은 반응 조건으로 반응을 행함에 의해, 상기 일반식(I)으로 표시되는 트리아진 화합물, 즉 2-할로-4,6-디알콕시-1,3,5-트리아진을 효율적으로 생성한다.

또한, 트리아진 화합물은, 난수용성 유기용매에 의해 추출한 뒤에, 유기용매를 증류하여 제거함에 의해 단리할 수 있다.

이렇게 얻어진 트리아진 화합물은, 그대로 다음 단계의 반응에 사용할 수 있지만, 경우에 따라서는 정제하여 사용해도 좋다. 정제법으로는 공지의 방법을 하등 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들면 재결정 등의 방법에 의해서 정제할 수 있다.

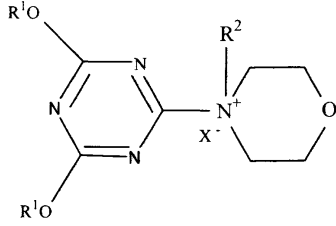
생성한 트리아진 화합물은, 상기와 같은 단리조작에 의해 단리할 수도 있으나, 예를 들면, 트리아진 화합물을 함유하는 반응 용액으로부터 난수용성 유기용매를 사용하여 트리아진 화합물을 추출하고, 얻어진 트리아진 화합물의 난수용성 유기용액과 하기 일반식(II)



(II)

(식 중, R<sup>2</sup>는 탄소수 1~4의 알킬기이다.)

으로 표시되는 몰포린 화합물을 혼합하여 반응시킴에 의해 하기 일반식(III)



(III)

(식 중, R<sup>1</sup>는 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 탄소수 6~8의 아릴기이고, R<sup>2</sup>는 탄소수 1~4의 알킬기이고, X는 할로젠 원자이다.)

으로 표시되는 4급 암모늄염을 제조할 수 있다.

상기 일반식(II)으로 표시되는 몰포린 화합물로는 4-메틸몰포린, 4-에틸몰포린 및 4-이소부틸몰포린 등을 들 수 있다. 이들 몰포린 화합물은 모두 시약 및 공업 원료로서 입수 용이하다.

상기 4급 암모늄염을 합성할 때, 상기 일반식(II)으로 표시되는 몰포린 화합물의 사용량에 특별한 제한은 없지만, 그 화합물은 통상 상기 일반식(I)으로 표시되는 트리아진 화합물 1몰에 대해서 0.7~1.3몰, 특히 0.8~1.2몰 사용하는 것이 적당하다.

트리아진 화합물의 추출 방법으로는, 반응 용액으로부터 잉여의 알콜을 가능한 한 증류하여 제거한 뒤, 물을 첨가하여 염을 완전히 용해시키고, 그 생성 수용액으로부터 난수용성 유기용매에 의해 트리아진 화합물을 추출하면 좋다. 추출할 때 사용하는 난수용성 유기용매로는, 수층과 층분리하고, 몰포린 화합물과의 반응을 저해하지 않는 유기용매이면 하등 제한 없이 사용할 수 있다. 이 때 사용되는 유기용매를 구체적으로 예시하면, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 디에틸에테르 및 디이소프로필에테르 등의 에테르류; 염화메틸렌, 클로로포름 및 4염화탄소 등의 할로겐화 지방족 탄화수소류; 아세트산에틸 및 아세트산프로필 등의 에스테르류; 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 클로로벤젠 및 디클로로벤젠 등의 할로겐화 방향족 탄화수소류; 헥산 및 헵탄 등의 지방족 탄화수소류; 및 디메틸카보네이트 등의 카보네이트류를 들 수 있다. 이들 중에서도 특히, 높은 난리수율을 기대할 수 있는, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 디에틸에테르 및 디이소프로필에테르 등의 에테르류; 염화메틸렌 및 클로로포름 등의 할로겐화 지방족 탄화수소류; 아세트산에틸 및 아세트산프로필 등의 에스테르류; 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 및 디메틸카보네이트 등의 카보네이트류 등의 유기용매가 적합하게 채용된다.

이 때, 불순물을 제거하기 위해서, 유기용매에 의해서 추출한 용액을 산성 수용액 및 알칼리성 수용액으로 세정해도 좋다. 이 때 사용되는 산의 종류로는 염산, 황산, 질산 및 인산 등의 광산(mineral acid) 및 아세트산, 구연산 등의 유기산이 적합하게 사용되고, 염기로는 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물 및 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨 등의 알칼리 금속 탄산염이 적합하게 사용된다. 이들 산성 수용액 및 알칼리성 수용액의 농도로는, 특별한 제한은 없지만, 통상 0.1~10중량% 범위의 수용액이 적합하게 채용된다.

유기용매의 사용량으로는 특별한 제한은 없지만, 너무 양이 많으면 1배치당 수율이 떨어져 경제적이지 못하고, 너무 양이 적으면 교반 등에 지장을 주기 때문에, 통상 생성하는 상기 일반식(III)으로 표시되는 4급 암모늄염의 농도가 0.1~60중량%, 바람직하게는 1~50중량%로 되도록 선택하는 것이 좋다.

또한, 고순도의 4급 암모늄염을 단시간에 용이하게 얻기 위해서, 유기용매 중에서 상기 트리아진 화합물과 상기 몰포린 화합물의 반응을 행할 때, 상기 트리아진 화합물 1몰에 대해서 0.1~10몰, 바람직하게는 0.2~8몰의 물 또는 알콜을 존재 시켜도 좋다. 이 때 사용되는 알콜로는 탄소수 1~4의 알킬알콜이 바람직하다.

상기 트리아진 화합물과 상기 몰포린 화합물의 반응은, 유기용매 중에서 양자를 접촉시킴에 의해서 행할 수 있다. 반응을 균일하게 단시간에 행하기 위해서는, 교반을 행하는 것이 적합하다. 또한, 반응은 통상, 대기하에서 실시 가능하지만 사용하는 화합물이나 생성물이 흡습성을 갖는 경우에는, 염화칼슘관 등의 건조관을 통과시킨 건조 공기 혹은 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 기체 분위기 하에서 실시하는 것이 바람직하다. 상기 반응은 감압, 상압 및 가압 중 어느 상태에서도 실시할 수 있다.

상기 반응의 반응 온도로는, 특별한 제한은 없지만, 너무 온도가 낮으면 반응 속도가 작아지고, 너무 온도가 높으면 부반응을 조장하기 때문에, 통상 -20~70℃, 바람직하게는 -10~60℃의 범위에서 선택하는 것이 좋다. 또한, 반응 시간으로는 특별한 제한은 없지만, 통상 0.1~10시간 정도이면 충분하다.

상기와 같이 생성한 상기 일반식(III)으로 표시되는 4급 암모늄염은, 통상 결정으로 석출하므로, 원심분리, 원심여과, 가압여과, 감압여과 등의 통상의 고액분리 방법에 의해서 고체를 분리한 뒤, 송풍 건조, 감압 건조 등의 통상의 건조 방법에 의해서 건조함에 의해 취득할 수 있다.

또한, 결정이 석출하지 않는 경우에는, 사용한 유기용매를 가능한 한 제거한 뒤, 테트라하이드로푸란 등의 용매를 첨가하여 슬러리 상태로 하여, 상기 방법에 의해서 취득할 수 있다.

이와 같이 하여 얻어진 4급 암모늄염은, 예를 들면 카복실산 화합물과 아민 화합물을 반응시켜 아미드 화합물을 제조할 때, 또는 카복실산 화합물과 알콜화합물을 반응시켜 에스테르 화합물을 제조할 때의 촉합제로서 사용할 수 있다.

### 실시예

이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예에 한정되지는 않는다.

#### 실시예 1

교반기 및 온도계를 구비한 500ml의 목이 4개있는 플라스크에 탄산수소나트륨 44.1g(0.525몰) 및 메탄올 160.2g(수분량 650ppm, 5.0몰)을 첨가하고, 10℃이하에서 교반하면서, 염화시아눌 46.1g(0.25몰)을 첨가한 다음, 20℃에서 1시간 교반한 후, 60℃에서 3.5시간 반응시켰다. 이 때의 반응액으로부터 생성한 염을 제거한 반응액의 중량은 192g이고, 수분량은 49,500ppm이었다. 냉각 후, 메탄올을 증류하여 제거하였다. 잔사에 물 200ml를 첨가한 다음, 목적물을 아세트산에틸 250ml로 추출하였다. 유기층을 물 100ml로 세정한 뒤, 유기층을 감압 농축하여, 2-클로로-4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진의 백색 고체 39.2g를 얻었다. 수율은 89.2%였다. 가스 크로마토그래피 분석에 의해, 그 순도는 96.3%(면적%)였다.

반응 개시시의 수분량은, 염화시아눌 1몰에 대해, 0.023몰이고, 반응 중의 계내의 수분량은, 염화시아눌 1몰에 대해 2.11몰이었다.

#### 실시예 2

교반기 및 온도계를 구비한 500ml의 목이 4개 있는 플라스크에 탄산수소칼륨 52.6g (0.525몰) 및 메탄올 160.2g(수분량 340ppm, 5.0몰)을 첨가하고, 10℃이하에서 교반하면서, 염화시아눌 46.1g(0.25몰)을 첨가한 다음, 20℃에서 1시간 교반한 뒤, 50℃에서 2.5시간 반응시켰다. 이 때의 반응액으로부터 생성한 염을 제거한 반응액의 중량은 193g이고, 수분량은 49,600ppm이었다. 냉각 후, 메탄올을 증류하여 제거하였다. 잔사에 물 200ml를 첨가한 다음, 목적물을 아세트산에틸 250ml로 추출하였다. 유기층을 물 100ml로 세정한 뒤, 유기층을 감압 농축하여, 2-클로로-4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진의 백색 고체 38.8g를 얻었다. 수율은 88.3%였다. 가스 크로마토그래피 분석에 의해, 그 순도는 96.0%(면적%)였다.

반응 개시시의 수분량은 염화시아눌 1몰에 대해, 0.012몰이고, 반응중의 계내의 수분량은 염화시아눌 1몰에 대해, 2.12몰이었다.

#### 실시예 3

교반기 및 온도계를 구비한 1ℓ(1000ml)의 목이 4개있는 플라스크에 탄산수소나트륨 88.2g(1.05몰) 및 메탄올 160.2g(수분량 460ppm, 5.0몰)을 첨가하고, 10℃이하에서 교반하면서, 염화시아눌 92.2g(0.5몰)을 첨가한 다음, 20℃에서 1시간 교반한 뒤, 60℃에서 3.5시간 반응시켰다. 이 때의 반응액으로부터 생성한 염을 제거한 반응액의 중량은 233g이고, 수분량은 80,300ppm이었다. 냉각 후, 메탄올을 증류하여 제거하였다. 잔사에 물 400ml를 첨가한 다음, 목적물을 아세트산에틸 500ml로 추출하였다. 유기층을 물 400ml로 세정한 뒤, 유기층을 감압농축하여, 2-클로로-4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진의 백색 고체 74.4g를 얻었다. 수율은 84.8%였다. 가스 크로마토그래피 분석에 의해, 그 순도는 97.4%(면적%)였다.

반응 개시시의 수분량은 염화시아눌 1몰에 대해, 0.008몰이고, 반응 중의 계내의 수분량은 염화시아눌 1몰에 대해, 2.08몰이었다.

#### 실시예 4

교반기 및 온도계를 구비한 1ℓ(1000ml)의 목이 4개있는 플라스크에 탄산수소칼륨 105.1g(1.05몰) 및 메탄올 160.2g(5.0몰, 수분량 530ppm)을 첨가하고, 10℃이하에서 교반하면서, 염화시아눌 92.2g(0.5몰)를 첨가한 다음, 20℃에서 1시간 교반한 뒤, 50℃에서 4시간 반응시켰다. 이 때의 반응액로부터 생성한 염을 제거한 용액의 중량은 230g이고, 수분량은 79,800ppm이었다. 냉각한 뒤, 메탄올을 증류하여 제거하였다. 잔사에 물 400ml를 첨가한 다음, 목적물을 아세트산에틸 500ml로 추출하였다. 유기층을 물 400ml로 세정한 뒤, 유기층을 감압 농축하여, 2-클로로-4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진의 백색 고체 72.7g를 얻었다. 수율은 82.8%였다. 가스 크로마토그래피 분석에 의해, 그 순도는 94.9%(면적%)였다.

반응 개시시의 수분량은 염화시아눌 1몰에 대해, 0.009몰이고, 반응 중의 계내의 수분량은 염화시아눌 1몰에 대해 2.04몰이었다.

#### 실시예 5

교반기 및 온도계를 구비한 1ℓ(1000ml)의 목이 4개있는 플라스크에, 탄산수소나트륨 44.1g(0.525몰), 메탄올 80.1g(2.5몰, 수분량 560ppm) 및 아세트산에틸 100ml를 첨가하고, 10℃이하에서 교반하면서, 염화시아눌 46.1g(0.25몰)를 첨가한 다음, 20℃에서 1시간 교반한 뒤, 62℃에서 10시간 환류시켰다. 이 때의 반응액로부터 생성한 염을 제거한 반응액의 중량은 205g이고, 수분량은 46,000ppm이었다. 아세트산에틸 150ml, 물 200ml를 첨가하여 분액하고, 유기층을 물 200ml로 세정한 뒤, 유기층을 감압 농축하여, 2-클로로-4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진의 백색 고체 37.0g를 얻었다. 수율은 84.3%였다. 가스 크로마토그래피 분석에 의해, 그 순도는 96.1%(면적%)였다.

반응 개시시의 수분량은, 염화시아눌 1몰에 대해, 0.010몰이고, 반응 중의 계내의 수분량은, 염화시아눌 1몰에 대해 2.10몰이었다.

#### 실시예 6

교반기, 온도계를 구비한 1ℓ(1000ml)의 목이 4개있는 플라스크에, 탄산수소칼륨 52.6g(0.525몰), 메탄올 80.1g(5.0몰, 수분량 530ppm) 및 아세트산에틸 100ml를 첨가하고, 10℃ 이하에서 교반하면서, 염화시아눌 46.1g(0.25몰)를 첨가한 다음, 20℃에서 1시간 교반한 뒤, 62℃에서 6시간 환류시켰다. 이 때의 반응액로부터 생성한 염을 제거한 반응액의 중량은 202g이고, 수분량은 46,300ppm 이었다. 아세트산에틸 150ml, 물 200ml를 첨가하여 분액하고, 유기층을 물 200ml로 세정한 뒤, 유기층을 감압 농축하여, 2-클로로-4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진의 백색 고체 38.4g을 얻었다. 수율은 87.5%였다. 가스 크로마토그래피 분석에 의해, 그 순도는 93.8%(면적%)였다.

반응 개시시의 수분량은 염화시아눌 1몰에 대해, 0.009몰이고, 반응 중의 계내의 수분량은 염화시아눌 1몰에 대해 2.08몰이었다.

#### 실시예 7

교반기, 온도계를 구비한 1ℓ(1000ml)의 목이 4개 있는 플라스크에 탄산수소나트륨 92.4g(1.1몰) 및 에탄올 391g(8.5몰, 수분량 570ppm)를 첨가하고, 10℃ 이하에서 교반하면서, 염화시아눌 92.2g(0.5몰)를 첨가한 다음, 20℃에서 1시간 교반한 뒤, 60℃에서 11시간 반응시켰다. 이 때의 반응액로부터 생성한 염을 제거한 반응액의 중량은 462g이고, 수분량은 40,200ppm이었다. 냉각한 뒤, 메탄올을 증류하여 제거하였다. 잔사에 물 200ml를 첨가하고, 목적물을 아세트산에틸 250ml로 추출하였다. 유기층을 물 100ml로 세정한 뒤, 유기층을 감압 농축하여, 2-클로로-4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진의 백색 고체 87.9g를 얻었다. 수율은 86.4%였다. 그리고, 가스 크로마토그래피 분석에 의해, 그 순도는 94.8%(면적%)였다.

반응 개시시의 수분량은 염화시아눌 1몰에 대해, 0.025몰이고, 반응 중의 계내의 수분량은 염화시아눌 1몰에 대해 2.06몰이었다.

#### 실시예 8

교반기 및 온도계를 구비한 500ml의 목이 4개있는 플라스크에 탄산수소나트륨 44.1g(0.525몰) 및 메탄올 160.2g(수분량 650ppm, 5.0몰)를 첨가하고, 10℃ 이하에서 교반하면서, 염화시아눌 46.1g(0.25몰)를 첨가한 다음, 20℃에서 1시간 교반한 뒤, 60℃에서 3.5시간 반응시켰다. 이 때의 반응액로부터 생성한 염을 제거한 반응액의 중량은 192g이고, 수분량은 49,000ppm이었다. 반응 개시시의 수분량은 염화시아눌 1몰에 대해, 0.023몰이고, 반응 중의 계내의 수분량은, 염화시아눌 1몰에 대해 2.09몰이었다.

냉각 후, 메탄올을 증류하여 제거하고, 잔사에 물 200ml를 첨가하여, 생성한 2-클로로-4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진을 아세트산에틸 250ml로 추출하고, 유기층을 물 100ml로 세정하였다. 이 유기층의 중량은 249.3g이고, 수분량은 28,000ppm이었다. 이 2-클로로-4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진의 아세트산에틸 용액에 아세트산에틸 200ml 및 물 5.4g를 첨가한 다음, 5~10℃에서 10분간 교반시켰다. 다음에, 4-메틸몰포린 23.9g(0.236몰)를 첨가하고, 5~10℃에서 5시간 반응시켰다. 석출한 결정을 흡인 여과하고, 아세트산에틸 100ml로 세정한 뒤, 실온에서 6시간 감압 건조하여, 4-(4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진-2-일)-4-메틸몰포리늄 클로라이드의 백색 고체 61.1g를 얻었다. 또한, 그 백색 고체층의 수분량은 0.4중량%이고, 수율은 88.0%였다. 고속 액체크로마토그래피 분석에 의해, 그 순도는 99.3%(면적%)였다.

#### 실시예 9

교반기, 온도계를 구비한 500ml의 목이 4개있는 플라스크에 탄산수소칼륨 52.6g(0.525몰) 및 메탄올 160.2g(수분량 340ppm, 5.0몰)를 첨가하고, 10℃ 이하에서 교반하면서, 염화시아눌 46.1g(0.25몰)을 첨가하고, 20℃에서 1시간 교반시킨 뒤, 50℃에서 2.5시간 반응시켰다. 이 때의 반응액로부터 생성한 염을 제거한 반응액의 중량은 193g이고, 수분량 49,100ppm이었다. 반응 개시시의 수분량은 염화시아눌 1몰에 대해, 0.012몰이고, 반응 중의 계내의 수분량은, 염화시아눌 1몰에 대해 2.10몰이었다.

냉각 후, 메탄올을 증류하여 제거하고, 잔사에 물 200ml를 첨가하고, 생성한 2-클로로-4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진을 아세트산에틸 250ml로 추출하고, 유기층을 물 100ml로 세정하였다. 이 유기층의 중량은 249.2g이고, 수분량은 27,000ppm이었다. 이 2-클로로-4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진의 아세트산에틸 용액에 아세트산에틸 200ml 및 물 5.4g를 첨가한 후, 5~10℃에서 10분간 교반시켰다. 다음에, 4-메틸몰포린 23.9g(0.236몰)를 첨가하고, 5~10℃에서 5시간 반응시킨 뒤, 물 8.1g를 첨가하고 10분간 교반하였다. 석출한 결정을 흡인 여과하고, 아세트산에틸 100ml로 세정한 뒤, 실온에서 3시간 감압 건조하여, 4-(4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진-2-일)-4-메틸몰포린 클로라이드의 백색 고체 69.8g를 얻었다. 또한, 그 백색 고체층의 수분량은 13.7중량%이고, 수율은 87.1%였다. 고속 액체크로마토그래피 분석에 의해, 그 순도는 99.5%(면적%)였다.

#### 비교예 1

교반기 및 온도계를 구비한 500ml의 목이 4개있는 플라스크에 탄산수소나트륨 63.0g(0.75몰), 메탄올 98.5g(3.08몰, 수분량 187ppm) 및 물 12.1g(0.675몰)을 첨가하고, 10℃ 이하에서 교반하면서, 염화시아눌 46.1g(0.25몰)를 첨가한 다음, 30분 교반한 뒤, 35℃에서 15시간 반응시켰다. 이 때의 반응액으로부터 생성한 염을 제거한 반응액의 중량은 158g이고, 수분량은 143,000ppm이었다. 냉각 후, 메탄올을 증류하여 제거하였다. 잔사에 물 400ml를 첨가한 다음, 목적물을 아세트산에틸 300ml로 추출하였다. 유기층을 물 100ml로 세정한 뒤, 유기층을 감압 농축하여, 2-클로로-4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진 29.5g를 얻었다. 수율은 67.2%이었다. 또한, 가스 크로마토그래피 분석에 의해, 그 순도는 94.0%(면적%)였다.



반응 개시시의 수분량은, 염화시아놀 1몰에 대해, 2.70몰이고, 반응 중의 계내의 수분량은 염화시아놀 1몰에 대해 5.02몰이었다.

**산업상 이용 가능성**

본 발명의 제조 방법에 의하면, 할로젠화 시아놀과 알콜으로부터 트리아진 화합물을 고수율로 얻을 수 있다.

**(57) 청구의 범위**

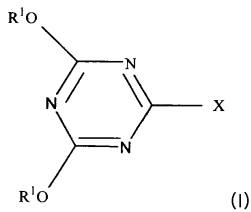
**청구항 1.**

할로젠화 시아놀과 하기식



(식 중, R<sup>1</sup>는 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 탄소수 6~8의 아릴기이다.)

으로 표시되는 알콜화합물을 탄산수소염으로 되는 알칼리의 존재 하에 반응시켜, 하기 일반식(I)



(식 중, R<sup>1</sup>는 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 탄소수 6~8의 아릴기이고, X는 할로젠 원자이다.)

으로 표시되는 트리아진 화합물을 제조하는 방법에 있어서, 반응 개시시의 반응계내에 존재하는 수분량을 할로젠화 시아놀 1몰에 대해서 0.05몰 이하로 하는 상기 일반식(I)으로 표시되는 트리아진 화합물의 제조 방법.

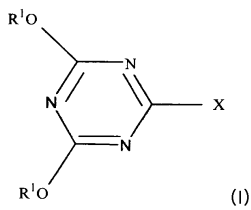
**청구항 2.**

할로젠화 시아놀과 하기식



(식 중, R<sup>1</sup>는 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 탄소수 6~8의 아릴기이다.)

으로 표시되는 알콜화합물을 탄산수소염으로 되는 알칼리의 존재 하에 반응시켜, 하기 일반식(I)



(식 중, R<sup>1</sup>는 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 탄소수 6~8의 아릴기이며, X는 할로젠 원자이다.)

으로 표시되는 트리아진 화합물을 제조하는 방법에 있어서, 반응 기간 중의 반응계내에 존재하는 수분량을 할로젠화 시아놀 1몰에 대해서 2.05몰 이하로 하는 상기 일반식(I)으로 표시되는 트리아진 화합물의 제조 방법.

**청구항 3.**

삭제



청구항 4.  
삭제