



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 290 009 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 D 251/10

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 D / 335 570 0	(22)	13. 12. 89	(44)	16. 05. 91
(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, O - 4220 Leuna 3, DE				
(72)	Hofmann, Jörg, Dipl.-Chem.; Pritzkow, Wilhelm, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Schmidt, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Kießling, Wolf, Dr. Dipl.-Chem., DE				
(73)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, O - 4220 Leuna 3; Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“, O - 4200 Merseburg, DE				

(54) Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazinen

(55) 1,5-Diacyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin; Acylierung; Carbonsäurechlorid; saurer Katalysator; Schwefelsäure; Protonsäuren; Perchlorsäure; Lewis-Säuren; Bleichmittelaktivator

(57) Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazinen, deren Acylgruppen jeweils 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten und die als Aktivatoren für Wasserstoffperoxid-absplattende Bleichmittel wirken, durch Acylierung von 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin mit dem entsprechenden Säurechlorid. Die Reaktion wird in Gegenwart eines sauren Katalysators ohne besonderes Lösungsmittel ausgeführt. Die Menge des Säurechlorids soll mindestens 2 mol auf 1 mol des eingesetzten 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazins betragen. Überschüssiges Säurechlorid kann am Ende der Reaktion im Vakuum abdestilliert, der Katalysator kann aus dem verbleibenden Rückstand durch Behandeln mit Wasser entfernt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazinen, deren Acylgruppen jeweils 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten durch Umsetzung von 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin mit einem Carbonsäurechlorid, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin in Gegenwart eines sauren Katalysators mit der 2- bis 10fach molaren Menge des entsprechenden Säurechlorids bei 323 bis 373 K (50 bis 100°C) umsetzt und das Reaktionsgemisch in geeigneter Weise aufarbeitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als sauren Katalysator konzentrierte Schwefelsäure in einer Menge von 0,001 bis 0,2 mol je 1 mol 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Reaktionsgemisch durch Vakuumdestillation bei einer 393 K (120°C) nicht überschreitenden Temperatur vom überschüssigen Säurechlorid befreit und aus dem Rückstand den Katalysator durch Behandeln mit Wasser entfernt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazinen, deren Acylgruppen jeweils 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten. Diese Verbindungen wirken als Aktivatoren für Wasserstoffperoxid-ableitende Bleichmittel, insbesondere für Perborate, und sind deshalb als Zusätze für Vollwaschmittel von Bedeutung.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Acylierung von 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin mit Essigsäureanhydrid, die zu 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin führt, ist sowohl in Gegenwart von sauren Katalysatoren (DD 229693, 229696) wie in Gegenwart von Basen (DD 229696) möglich. Diese Methode der Acylierung mit einem Säureanhydrid läßt sich auf die Einführung von Acylgruppen mit mehr als 2 Kohlenstoffatomen im Acylrest nicht übertragen, weil die entsprechenden Säureanhydride schwer zugänglich sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, auf ökonomische und technisch einfache Weise 1,5-Diacyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazine, deren Acylreste jeweils 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, herzustellen. Die 1,5-Diacyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazine sollen in ihrer Reinheit den Anforderungen genügen, die an eine Waschmittelkomponente zu stellen sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, für die Acylierung von 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin leicht zugängliche Derivate von Carbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen zu verwenden und Reaktionsbedingungen aufzufinden, unter denen man 1,5-Diacyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazine mit einer für den Einsatz in Waschmitteln ausreichenden Reinheit erhält. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazinen, deren Acylgruppe jeweils 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, durch Umsetzung von 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin mit einem Carbonsäurechlorid erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man das 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin in Gegenwart eines sauren Katalysators mit der 2- bis 10fach molaren Menge des entsprechenden Säurechlorids bei 323 bis 373 K (50 bis 100°C) umsetzt und das Reaktionsgemisch in geeigneter Weise aufarbeitet. Das 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin wird in dem betreffenden flüssigen bzw. geschmolzenen Säurechlorid suspendiert, und es wird der Katalysator zugegeben, dann läßt man unter gutem Rühren oder auch unter Durchblasen eines inerten Gases 5 bis 30 Stunden lang bei 323 bis 373 K (50 bis 100°C) reagieren. Aus dem Reaktionsgemisch entfernt man gegebenenfalls das überschüssige Säurechlorid durch Vakuumdestillation und behandelt schließlich den verbleibenden Rückstand mit Wasser, wodurch der Katalysator herausgelöst wird, während das 1,5-Diacyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin als wasserunlöslicher Feststoff zurückbleibt. Der Rückstand kann vor dem Behandeln mit Wasser mit einem Lösungsmittel, z. B. mit Aceton, Methyl-ethylketon, Tetrahydrofuran, Methanol oder Dioxan, versetzt werden. Das nach dem Behandeln mit Wasser fest anfallende 1,5-Diacyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin wird durch Filtration isoliert und getrocknet. Es kann durch Umkristallisieren aus Methanol/Wasser oder Ethanol/Wasser-Gemischen oder aus Dioxan gereinigt werden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren soll das Molverhältnis von Säurechlorid zu 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin mindestens 2 (stöchiometrisches Verhältnis) betragen, doch kann es auch höher (bis 10) gewählt werden. Als saurer Katalysator wird vorzugsweise Schwefelsäure in einer Menge zwischen 0,001 und 0,2 mol je 1 mol 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin eingesetzt, doch sind auch andere starke Protonsäuren, z. B. Perchlorsäure, sowie Lewis-Säuren, z. B. wasserfreies Aluminiumchlorid, anwendbar. Die erfindungsgemäß hergestellten 1,5-Diacyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazine werden durch Bestimmung ihres Schmelzpunktes, ihrer Elementaranalyse oder ihres Acylierungsgrades charakterisiert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

60 g Capronsäurechlorid (0,446 mol), 20 g 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (0,174 mol) und 0,5 g konzentrierte Schwefelsäure (0,005 mol) werden in einen mit Rührer und Rückflußkühler versehenen 500 ml-Kolben gegeben. Man erhitzt auf 363 K (90 °C) und läßt bei dieser Temperatur 10 h lang rühren. Man ersetzt den Rückflußkühler durch einen absteigenden Kühler, legt Vakuum an (2 kPa) und läßt unter gutem Rühren und bei einer Sumpftemperatur von 373 K (100 °C) die Hauptmenge des überschüssigen Capronsäurechlorids abdestillieren. Man erhält 10 g Capronsäurechlorid (0,074 mol). Der im Kolben verbleibende Rückstand wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Man löst unter gutem Rühren bei Raumtemperatur in 200 ml Aceton, filtriert das nicht umgesetzte 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin ab und gießt die Acetonlösung in 1000 ml Wasser. Das ausgefällte 1,5-Dicaproyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin wird auf einer Glasfrittennutsche abgesaugt und zweimal mit je 20 ml n-Hexan gewaschen. Das weiße Produkt zeigt nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 401 bis 405 K (128 bis 132 °C). Man kann es durch Auflösen in 200 ml Aceton und Ausfällen durch langsame Zugabe von destilliertem Wasser umkristallisieren. Dann erreicht man nach Absaugen und Trocknen einen Schmelzpunkt von 408 bis 410 K (135 bis 137 °C). Die Ausbeute an rohem 1,5-Dicaproyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin mit einem Schmelzpunkt von 401 bis 405 K (128 bis 132 °C) beträgt 52 g (0,167 mol), die Ausbeute an reinem, umkristallisiertem Produkt mit einem Schmelzpunkt von 408 bis 410 K (135 bis 137 °C) beträgt 48 g (0,154 mol).

Beispiel 2

In einem 500 ml-Rundkolben, der mit Rührer und Rückflußkühler ausgerüstet ist, gibt man 20 g 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (0,174 mol), 100 g Lauroylchlorid (0,458 mol) und 0,92 g konzentrierte Schwefelsäure (0,009 mol). Man rührt 20 h bei 358 K (85 °C) und ersetzt dann den Rückflußkühler durch einen absteigenden Kühler und den Rührer durch eine Siedekapillare. Bei einem Vakuum von 1,5 Pa und einer Sumpftemperatur von 378 K (105 °C) werden 20 g Lauroylchlorid (0,092 mol) abdestilliert. Der Rückstand wird auf Raumtemperatur abgekühlt und unter gutem Rühren in 250 ml Aceton aufgenommen. Man setzt 10 ml Methanol zu, filtriert vom nicht umgesetzten 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin ab und versetzt das Filtrat mit 1000 ml destilliertem Wasser. Das ausgefällte rohe 1,5-Dilauroyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin wird auf einer Glasfrittennutsche abgesaugt und zweimal mit je 20 ml Petrolether gewaschen. Man kristallisiert aus wenig Dioxan um und trocknet im Vakuum. Man erhält 76 g 1,5-Dilauroyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (0,159 mol) mit einem Schmelzpunkt von 392 bis 394 K (119 bis 121 °C).

Beispiel 3

Man verfährt wie im Beispiel 2, setzt aber als Katalysator anstelle von 0,92 g konzentrierter Schwefelsäure (0,009 mol) 1 g wasserfreies Aluminiumchlorid (0,008 mol) zu. Man erhält nach der Aufarbeitung 74 g 1,5-Dilauroyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (0,154 mol) mit einem Schmelzpunkt von 392 bis 393 K (119 bis 120 °C).

Beispiel 4

0,5 mol Carbonsäurechlorid und 0,15 mol 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin (17,25 g) wurden mit 0,005 g konzentrierter Schwefelsäure unter gutem Rühren 10 h lang auf 363 K (90 °C) erhitzt. Dann wurde das überschüssige Carbonsäurechlorid im Vakuum bei einer 373 K (100 °C) nicht übersteigenden Sumpftemperatur abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 200 ml Aceton (auch Methylethylketon, Tetrahydrofuran, Dioxan oder Methanol können verwendet werden) versetzt. Durch Zugabe von 500 bis 1000 ml Wasser wurde das 3,5-Diacyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin ausgefällt, die Schwefelsäure verblieb in der wäßrigen Lösung. Man saugt das 1,5-Diacyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin ab, wäscht mit Petrolether nach und kristallisiert aus Aceton/Wasser, aus Tetrahydrofuran/Petrolether oder aus Dioxan um. Tabelle 1 enthält Ausbeuten und Schmelzpunkte der erhaltenen 1,5-Diacyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazine.

Beispiel 5

0,0435 mol 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (5 g), 50 g Säurechlorid aus einer technischen Stearinfraktion (52 % Stearinsäure, 45 % Palmitinsäure und 3 % Myristinsäure) und 0,003 mol Schwefelsäure (0,294 g) wurden unter Rühren 24 h auf 355 K (82 °C) erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung mit 200 ml Dioxan versetzt, das nicht umgesetzte 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (3,2 g) wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 800 ml Wasser versetzt. Das ausgefallene Gemisch wurde abfiltriert und mit 0,1 n Natronlauge sowie mit Petrolether gewaschen. Der verbleibende Rückstand wurde wieder in 200 ml Dioxan aufgelöst und mit 800 ml Wasser gefällt. Nach Trocknen im Exsikkator wurden 8 g eines 1,5-Diacyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazins erhalten F.: 371 bis 374 K (98 bis 101 °C).

Beispiel 6

0,0696 mol 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (8 g), 0,308 mol Caprylsäurechlorid (50 g) und 0,01 mol Phosphorsäure (1 g) wurden 24 h lang unter gutem Rühren auf 357 K (84 °C) erhitzt. Die Reaktionslösung wird mit 200 ml Aceton versetzt, und der entstehende Niederschlag wird abfiltriert (es handelte sich um 4,5 g 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin). Aus dem Filtrat wurde durch Zugabe von 500 ml Wasser das 1,5-Dicaprylyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Dioxan gelöst und durch Zugabe von Wasser wieder ausgefällt. Das so gereinigte Produkt wurde abfiltriert, mit wenig Petrolether gewaschen und bei 33 K (60 °C) getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,5 g 1,5-Dicaprylyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin F.: 387 bis 389 K (114 bis 116 °C).

Beispiel 7

Es wurde verfahren wie im Beispiel 6, nur wurden anstelle der Phosphorsäure 0,0038 mol Aluminiumchlorid (0,5 g) eingesetzt. Es wurden 6,0 g unverändertes 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin wiedergewonnen, die Ausbeute an 1,5-Dicaprylyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin F.: 365 bis 368 K (92 bis 95 °C) betrug 0,5 g.

Tabelle 1

Herstellung von 1,5-Diacyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazinen entsprechend dem Beispiel 4

Acylrest R in R-CO	Ausbeute % d. Th.	F.	
		K	°C
C ₂ H ₅	45	419-420	146-147
n-C ₃ H ₇	45	379-380	106-107
n-C ₄ H ₉	52	401-402	128-129
n-C ₅ H ₁₁	55	408-410	135-137
n-C ₆ H ₁₃	53	402-404	129-131
n-C ₇ H ₁₅	47	404-405	131-132
n-C ₈ H ₁₇	47	399-400	126-127
n-C ₉ H ₁₉	67	398-400	125-127
n-C ₁₀ H ₂₁	57	399	126
n-C ₁₁ H ₂₃	48	392-394	119-121
n-C ₁₅ H ₃₁	26	387	114
n-C ₁₇ H ₃₅	29	382-385	109-112