



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 229 696 A1

4(51) C 07 D 251/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 270 938 2

(22) 17.12.84

(44) 13.11.85

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht, 4220 Leuna 3, DD

(72) Voigt, Dietrich, Dr. Dipl.-Chem.; Schmidt, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Kießling, Wolf, Dr. Dipl.-Chem.; Nitzsche, Reinhard, Dr. Dipl.-Chem.; Heynisch, Eberhard, Dipl.-Ing.; Purgand, Jörg, Dipl.-Ing.; Heller, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Stief, Claus, Dipl.-Chem.; Mangold, Helmut; Enge, Günter, Dipl.-Chem.; Esser, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Winter, Harald, Dipl.-Chem.; Hauthal, Hermann G., Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD

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

(57) Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Acetylierung von 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin mit Acetanhydrid zu 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT). In Acetanhydrid, Essigsäure und/oder Mutterlauge der DADHT-Herstellung suspendiertes 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin wird mit einer Lösung von katalytischen Mengen Sulfoessigsäure in Acetanhydrid, die gegebenenfalls auch Essigsäure enthält, nach einem genauen Temperaturprogramm acetyliert, so daß das isolierte DADHT ohne besondere Reinigungsmaßnahmen sofort als Bleichmittelaktivator für Waschmittel eingesetzt werden kann.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **229 696 A1**

4(51) C 07 D 251/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 270 938 2

(22) 17.12.84

(44) 13.11.85

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht, 4220 Leuna 3, DD

(72) Voigt, Dietrich, Dr. Dipl.-Chem.; Schmidt, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Kießling, Wolf, Dr. Dipl.-Chem.; Nitzsche, Reinhard, Dr. Dipl.-Chem.; Heynisch, Eberhard, Dipl.-Ing.; Purgand, Jörg, Dipl.-Ing.; Heller, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Stief, Claus, Dipl.-Chem.; Mangold, Helmut; Enge, Günter, Dipl.-Chem.; Esser, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Winter, Harald, Dipl.-Chem.; Hauthal, Hermann G., Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD

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

(57) Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Acetylierung von 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin mit Acetanhydrid zu 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT). In Acetanhydrid, Essigsäure und/oder Mutterlauge der DADHT-Herstellung suspendiertes 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin wird mit einer Lösung von katalytischen Mengen Sulfoessigsäure in Acetanhydrid, die gegebenenfalls auch Essigsäure enthält, nach einem genauen Temperaturprogramm acetyliert, so daß das isolierte DADHT ohne besondere Reinigungsmaßnahmen sofort als Bleichmittelaktivator für Waschmittel eingesetzt werden kann.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Zur PS Nr. 229696

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Patent (beschränkt) aufrechterhalten nach § 12 Abs. 3 ErstrG)

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) durch Acetylierung von 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin mit Acetanhydrid, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine durch die Umsetzung von katalytischen Mengen konzentrierter Schwefelsäure mit überschüssigen Acetanhydrid hergestellte Lösung von Sulfoessigsäure in Acetanhydrid und gegebenenfalls Essigsäure so zu einem in Acetanhydrid, Essigsäure und/oder Mutterlauge der DADHT-Herstellung suspendierten, feinkörnigen 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin gegeben wird, daß die Temperatur bei der Zugabe der Sulfoessigsäurelösung 313 bis 353 K nicht übersteigt und das Verhältnis zwischen 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin und der Gesamtmenge des Acetanhydrids 1:2,4 bis 1:4 Mol beträgt und die Zugabe der Sulfoessigsäurelösung über 0,2-2 h erfolgt und anschließend die Acetylierung bei 343 bis 373 K über einen Zeitraum von 0,5 bis 5 h zu Ende geführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Lösung von Sulfoessigsäure in Acetanhydrid durch Zugabe konzentrierter Schwefelsäure zu Acetanhydrid bei 288 bis 308 K, vorzugsweise bei 288 bis 398 K, und anschließender Umlagerung der so gebildeten Acetylchwefelsäure zu Sulfoessigsäure bei 313 bis 343 K, vorzugsweise 323 bis 333 K, hergestellt wird, wobei das Verhältnis zwischen Schwefelsäure und Acetanhydrid 0,1 (Mol) nicht überschreitet.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur bei der Zugabe der Sulfoessigsäurelösung 333 bis 343 K nicht übersteigt.
4. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis zwischen 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin und der Gesamtmenge des Acetanhydrids 1:2,6 bis 1:3,2 Mol beträgt.
5. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zugabe der Sulfoessigsäurelösung über 0,8 bis 1,2 h erfolgt.
6. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Acetylierung bei 348 bis 363 K über einen Zeitraum von 1 bis 2 h zu Ende geführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) durch Acetylierung von 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DHT). Das DADHT wird vor allem Waschmitteln als Bleichmittelaktivator zugesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Acetylierung von NH-Verbindungen, z. B. Amine und Säureamiden, mit Essigsäure, Acetanhydrid und/oder Keten ist eine bereits lange bekannte und auch für unterschiedliche technische Zwecke genutzte Reaktion (vgl. P. F. G. Prail, Acylierungsreaktionen, Pergamon Press, New York 1963).

Verläuft die Monoacetylierung von Aminen selbst mit Essigsäure mit befriedigenden Resultaten, so bedarf es für die erschöpfende Acetylierung von NH-Verbindungen, insbesondere von Di- und Polyaminen, besonderer Maßnahmen, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen.

Es ist bekannt, zur vollständigen Acetylierung von Diaminen, wie beispielsweise Ethylendiamin und Derivaten von Methylendiamin, als besonders reaktionsfähiges Acetylierungsmittel Keten einzusetzen, wobei aber in Gegenwart von Katalysatoren (US-PS 3 223 732, US-PS 3 228 983, DE-OS 1 910 300) und in Lösung (DE-AS 1 200 798, DE-AS 2 308 119, DE-AS 2 052 822) oder in der Schmelze (DE-AS 1 668 853) gearbeitet werden muß, ohne daß ein vollständiger Umsatz und eine befriedigende Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden. Darüber hinaus wurden verunreinigte Acetylierungsprodukte erhalten. Die Handhabung des gasförmigen Ketens verlangt wegen seiner Toxizität bzw. Neigung zur Dimerisierung besondere Vorsichtsmaßnahmen.

Um die Nachteile der Acetylierung mit Keten zu vermeiden, wurde mehrfach auch Acetanhydrid für eine erschöpfende Acetylierung herangezogen. So ist es bekannt, Diamine erschöpfend mit Acetanhydrid zu acetylieren bei Anwendung eines Acetanhydridüberschusses bis zu 30 Mol/Mol Amin (DE-AS 1 149 349, DE-AS 2 118 281), wobei ferner ein Lösungsmittel (DE-OS 2 636 865) und Temperaturen im Bereich von 393 bis 463 K, überwiegend im Bereich von 323 bis 463 K (DE-AS 2 118 281, DE-OS 2 906 606, DE-OS 3 042 148) anzuwenden sind und mit einem Teilumsatz (DE-OS 2 846 174, DE-OS 2 906 606) gearbeitet wird.

Zur Verbesserung des Umsatzes wurde in mehreren Fällen die bei der Acetylierung mit Acetanhydrid entstehende Essigsäure abdestilliert (EP 79 671) oder die Acetylierung gleich in einer Destillationskolonne (EP 83 69, DE-OS 2 832 021) ausgeführt. Durch die Ausführung der Acetylierung bei hohen Temperaturen, auch mit gelösten und/oder geschmolzenen Substanzen, werden dunkelgefärbte und unreine Reaktionsprodukte erhalten, die nachträglich gereinigt werden müssen. So beispielsweise durch adsorptive Behandlung von Lösungen der Acetylierungsprodukte (DE-AS 2 846 174), Rekristallisation (DE-AS 2 636 865, DE-OS 3 042 148) und andere aufwendige Operationen, wie beispielsweise das Suspendieren in einem Lösungsmittel (DE-OS 3 127 435).

Weiterhin ist es bekannt, NH-Verbindungen, auch DHT, erschöpfend zu acetylieren durch Kochen mit einem erheblichen Überschuß von Acetanhydrid (Rec. Trav. Chim. **30** (1911), 183, Coll. Czech. Chem. Commun. **27** (1962), 1562-7). Die dabei notwendigen langen Reaktionszeiten führen zu verfärbten Produkten, die einer nachträglichen, aufwendigen Reinigung bedürfen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, auf ökonomische und technisch einfache Weise DADHT herzustellen, das den Reinheitsanforderungen, die an einen Waschmittelzusatz zu stellen sind, ohne Einschränkung entspricht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, für die Acetylierung von DHT solche Bedingungen anzugeben, daß mit einem geringen Überschuß des Acetylierungsmittels Acetanhydrid ein praktisch quantitativer Umsatz des DHT in kurzer Zeit erreicht wird und das Zielprodukt DADHT ohne aufwendige Reinigung sofort als Bleichmittelaktivator Waschmittelkompositionen zugesetzt werden kann, das DADHT darf also nicht verfärbt und muß ökonomisch herstellbar sein.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Acetylierung von DHT mit Acetanhydrid erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine durch Umsetzung von katalytischen Mengen konzentrierter Schwefelsäure mit überschüssigen Acetanhydrid hergestellte Lösung von Sulfoessigsäure in Acetanhydrid und gegebenenfalls Essigsäure so zu einem in Acetanhydrid, Essigsäure und/oder Mutterlauge der DADHT-Herstellung suspendierten, feinkörnigen DHT gegeben wird, daß die Temperatur bei der Zugabe der Sulfoessigsäurelösung 313–353 K, vorzugsweise 333–343 K, nicht übersteigt und das Verhältnis zwischen DHT und der Gesamtmenge des Essigsäureanhydrids 1:2,4 bis 1:4, vorzugsweise 2,6 bis 3,2 (Mol), beträgt und die Zugabe der Sulfoessigsäurelösung über 0,2 bis 2 h, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 h, erfolgt und anschließend die Acetylierung bei 343–373 K, vorzugsweise 348–363 K über einen Zeitraum von 0,5 bis 5 h, vorzugsweise 1,0–2,0 h zu Ende geführt wird.

Die Lösung von Sulfoessigsäure in Acetanhydrid und gegebenenfalls Essigsäure wird durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zu einem technischen Acetanhydrid bei 288–308 K, vorzugsweise 288–298 K hergestellt, wobei für eine schnelle Verteilung der Schwefelsäure durch bekannte Maßnahmen Sorge getragen wird und im Anschluß an die sofortige Bildung der Acetylschwefelsäure diese bei 313–343 K, vorzugsweise 323–333 K in die Sulfoessigsäure umgelagert wird. Durch die sofortige Verteilung der konzentrierten Schwefelsäure im Acetanhydrid und die genaue Temperaturkontrolle bleibt die Sulfoessigsäurelösung farblos und wasserklar. Das Verhältnis zwischen Schwefelsäure und Acetanhydrid ist nicht kritisch, jedoch sollte die Konzentration der Sulfoessigsäure im Acetanhydrid nicht größer als 0,1 Mol/Mol Acetanhydrid betragen. Größere Anteile von Essigsäure in der Sulfoessigsäurelösung stören nicht, sind aber für das erfindungsgemäße Verfahren nicht erforderlich.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden an das DHT keine hohen Qualitätsforderungen gestellt, es kann Verunreinigungen an Cyanursäure, Methylenbismarckstoff, Harnstoff u. a. enthalten, die aber in der Summe 15 Ma.-% nicht übersteigen sollen. Die Jodfarbzahl des DHT soll kleiner als 3, vorzugsweise kleiner als 2 sein (Farbzahl wird bestimmt von einer Lösung von 1,6 Ma.-% DHT in 2%iger Kalilauge).

Das zu acetylierende DHT ist unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens nur zu einem geringen Teil gelöst. Auch das DADHT als Reaktionsprodukt der Acetylierung ist bei den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens zum überwiegenden Teil als Kristalle ausgeschieden. Für einen praktisch quantitativen DHT-Umsatz und einen befriedigenden Acetylierungsgrad ist es deshalb vorteilhaft, das Reaktionsgemisch während der Acetylierungsreaktion auf bekannte Art intensiv zu durchmischen.

Für die Bereitung der Suspension von DHT kann sowohl Acetanhydrid als auch Essigsäure und/oder Gemische beider verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist dazu die Benutzung der bei der Isolierung von DADHT anfallenden Mutterlauge, weil so die das überschüssige Acetanhydrid und die Sulfoessigsäure enthaltende Mutterlauge für die Acetylierung von weiteren DHT auf ökonomische Art genutzt werden und das Verhältnis zwischen Feststoff und Flüssigkeit im Reaktionsgemisch so eingestellt wird, daß es ohne Schwierigkeiten und zusätzliche Maßnahmen rühr- und förderbar bleibt.

Wegen der für den Erhalt von praktisch farblosen DADHT genauen Einhaltung des Temperaturregimes bei der Acetylierung und des exothermen Verlaufs der Acetylierung ist es zweckmäßig, den Acetylierungsreaktor sowohl mit Einrichtungen zum Heizen als auch zum Kühlen auszurüsten.

Nach beendeter Acetylierung wird das Reaktionsgemisch auf ca. 298 K zur nahezu vollständigen Kristallisation des DADHT abgekühlt, anschließend Kristallmasse und Mutterlauge durch bekannte Maßnahmen, wie beispielsweise Zentrifugieren, voneinander getrennt, und der Filterkuchen ein bis dreimal mit Essigsäure gewaschen. Die Mutterlauge wird auf die bereits beschriebene Art für die Bereitung der DHT-Suspension verwendet. Die Waschfiltrate, einschließlich der in ihr enthaltenen, aus dem Filterkuchen ausgewaschenen Mutterlauge, können bei Bedarf ebenfalls zur Suspensionsbereitung für das DHT genutzt werden. In der Regel werden die Waschfiltrate auf bekannte Weise durch Destillation zu Acetanhydrid und Essigsäure aufgearbeitet, wobei aus dem Sumpf der Destillation weiteres DADHT isoliert werden kann.

Das DADHT wird auf bekannte Art getrocknet und durch die Bestimmung von Acetylierungsgrad, Schmelzpunkt, Farbzahl und Schwefelgehalt charakterisiert (Farbzahl wird bestimmt von einer 1,6 Ma.-% DADHT enthaltenden Lösung in 2%iger Natronlauge).

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Herstellung der Lösung von Sulfoessigsäure in Essigsäureanhydrid

In einem heiz- und kühlbaren Rührbehälter mit Einrichtungen zur Temperaturkontrolle wurden 7,5 kg Acetanhydrid (98%ig, Rest Essigsäure, 72,0 Mol) vorgelegt und unter Rühren und Kühlung bei 293 K 0,11 Schwefelsäure (98%ig, 1,84 Mol, H_2SO_4 /Acetanhydrid 0,024 Mol) über 10 Minuten verteilt in das Acetanhydrid eingebracht. Anschließend wurde die so hergestellte Lösung von Acetylschwefelsäure auf 328 K aufgeheizt und bei dieser Temperatur 20 Minuten gehalten. Die so bereitete Lösung von Sulfoessigsäure wurde zur Acetylierung von DHT verwendet.

Beispiel 2

Acetylierung von DHT

In einem heiz- und kühlbaren Rührbehälter mit Einrichtungen zur Temperaturkontrolle wurden 4 kg DHT (93,5 Ma.-% DHT, 6,5 Ma.-% Cyanursäure, Jodfarbzahl 2,0) in einem Gemisch aus 6,5 kg Acetanhydrid (98%ig) und 3,0 kg Essigsäure bei Raumtemperatur suspendiert, so daß eine milchartige Aufschlammung entstanden ist. Diese Suspension wurde auf 333 K aufgeheizt und dann unter Kühlung bei 333 bis 335 K die nach Beispiel 1 hergestellte Lösung von Sulfoessigsäure in Acetanhydrid über einen Zeitraum von 1 Stunde zugegeben und dabei das Reaktionsgemisch durch Rühren intensiv durchmischt. Das so eingestellte Verhältnis zwischen Acetanhydrid und DHT betrug 4,0 (Mol), das zwischen DHT und Sulfoessigsäure 0,056 Mol. Nach der Zugabe der Sulfoessigsäurelösung in Acetanhydrid zu der Suspension von DHT und dem Abklingen der exothermen Reaktion (ca. 10 Minuten nach Beendigung der Zugabe) wurde das Reaktionsgemisch auf 358 K aufgeheizt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde es auf 298 K abgekühlt und die Kristallmenge über eine Nutsche von der Mutterlauge abgetrennt. Der Filterkuchen wurde zweimal mit je 2 kg Essigsäure gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Es wurden 5,72 kg DADHT mit folgenden Kennzahlen isoliert:

Acetylierungsgrad	93,2 %
Gehalt Cyanursäure	3,6 Ma.-%
Jodfarbzahl	0,5
Schmelzpunkt	488-489 K
S-Gehalt	0,05 Ma.-%

Das entspricht einer Ausbeute an DADHT von 82,4 Mol-%, bezogen auf DHT.

Die angefallene Mutterlauge wurde für einen weiteren Acetylierungsansatz zum Suspendieren von DHT verwendet.

Beispiele 3 bis 6

Die Lösung der Sulfoessigsäure in Acetanhydrid wurde nach den Ausführungen von Beispiel 1 hergestellt. Die entsprechenden Mengenverhältnisse und das Temperaturregime ist in der Tabelle enthalten.

Die Acetylierung von DHT wurde analog der Arbeitsvorschrift von Beispiel 2 durchgeführt. Reaktionsbedingungen, Mengenverhältnisse und Ergebnisse enthält die Tabelle.

Tabelle

Beispiel 3 bis 6

Beispiel	3	4	5	6
Sulfoessigsäurelösung in Ac ₂ O				
Ac ₂ O (98%ig) kg	7,5	8,6	7,6	7,5
H ₂ SO ₄ (98%ig) l	0,1	0,08	0,07	0,07
Mol H ₂ SO ₄ /Mol Ac ₂ O	0,024	0,018	0,018	0,018
Temp. K Vereinigung	298	298	298	303
Umlagerung	333	338	333	328
Acetylierung von DHT				
DHT Menge kg	4,0	4,0	4,0	4,0
Gehalt DHT Ma.-%	93,5	93,5	92,8	92,8
Gehalt CNS Ma.-%	6,5	6,5	5,4	5,4
Jodfarbzahl	2,0	2,0	2,2	2,2
Suspensionsflüssigkeit				
Mutterlauge von Beisp.	2	3	4	5
Menge kg	10,9	13,1	11,5	12,3
Gehalt Ac ₂ O Ma.-%	42,4	31,2	19,8	14,4
Verhältnis Ac ₂ O/DHT Mol	3,61	3,73	2,91	2,73
Temperaturen K				
Zugabe Sulfoessigsäure/Ac ₂ O	338	333	343	338
Nachreaktion	363	358	353	358
Zeit Nachreaktion h	2,5	2,0	1,5	2,0
Ergebnis Acetylierung DHT				
DADHT Menge kg	6,45	5,95	6,12	5,98
Ausbeute Mol-%	91,6	84,3	92,0	88,0
Acetylierungsgrad %	91,9	91,7	96,6	94,5
Cyansäuregehalt Ma.-%	3,3	3,4	1,5	0,7
Schmelzpunkt K	482- 486	487- 488	487- 488	485 486
Jodfarbzahl	1,0	1,0	0,5	0,7
S-Gehalt Ma.-%	0,01	0,05	0,08	0,05

Anmerkungen: Ac₂O = Acetanhydrid
CNS = Cyanursäure