



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 24 668 T2** 2007.09.13

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 250 327 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 24 668.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/01544**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 906 581.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/053270**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.01.2001**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **26.07.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.10.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **22.11.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.09.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07D 233/82** (2006.01)  
**C07D 251/36** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**484844**      **18.01.2000**      **US**

(73) Patentinhaber:

**Albemarle Corp., Baton Rouge, La., US**

(74) Vertreter:

**Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**ELNAGAR, Y., Hassan, Baton Rouge, LA 70810,  
US; PETERS, C., Bruce, Baton Rouge, LA 70809,  
US; SPIELMAN, E., Edgar, Baton Rouge, LA 70808,  
US; THOMAS, H., Dustin, Baton Rouge, LA 70817,  
US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ORGANISCHER N-HALOGENIERTER VERBINDUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Diese Erfindung betrifft neue, hocheffiziente Verfahren zur Herstellung von N-halogenierten Amiden oder Imiden, wie N-halogenierten Hydantoinen, Succinamiden, Succinimiden, Phthalamiden, Phthalimiden, Cyanursäure und Glykourilen. Bevorzugte Aspekte dieser Erfindung betreffen neue hocheffiziente Verfahren zur Herstellung von 1,3-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoinen. Solche Begriffe wie Halogen, halogeniert und Halo beziehen sich hier auf Brom und/oder Chlor.

## Hintergrund

**[0002]** Verschiedene N-halogenierte Amide und Amide sind bekanntermaßen als chemische Zwischenprodukte, als Halogenierungsmittel in organischen Synthesen und als biozide Mittel brauchbar. Siehe beispielsweise die US-A-2 868 787, die US-A-2 920 997 und die US-A-2 971 959.

**[0003]** 1,3-Dihalogen-5,5-dialkylhydantoine, insbesondere 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin, 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin, 1-Brom-3-chlor-5,5-dimethylhydantoin und 1-Chlor-3-brom-5,5-dimethylhydantoin oder Mischungen von zwei oder mehr von diesen sind biozide Mittel zur Verwendung bei der Wasserbehandlung. Diese Verbindungen sind im Allgemeinen in Wasser wenig löslich. Jede dieser Verbindungen außer 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin ist in verdichteten festen Formen angeboten worden, wie in Form von Körnern, Tabletten oder Steinen, und in das behandelte Wasser abgegeben worden, indem Wasser durch eine Erosionszuführvorrichtung fließt. Soweit bekannt ist, ist 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin-Pulver für diesen Zweck noch nicht zu einer verdichteten Form verarbeitet worden. Im Verlauf der Jahre wurden erhebliche Anstrengungen bei der Suche nach verbesserten Verfahren zur Herstellung von N-halogenierten Amiden oder Imiden vorgenommen. In der US-A-2 971 960 werden N-bromierte Verbindungen, wie beispielsweise N-bromierte 5,5-Di-niedere Alkylhydantoine gebildet, indem das Alkylhydantoin in einer sauren wässrigen Lösung, die Hypochlorit enthält, vorzugsweise bei einem pH-Wert zwischen 1 und 4 mit Brom behandelt wird. Das Verfahren der Wahl war jedoch Halogenierung des Alkylhydantoins in einem basischen, wässrigen Medium. Fast immer wurde das Halogen in das wässrige Medium, welches das Alkylhydantoin enthielt, eingebracht oder in situ in diesem gebildet. Siehe in diesem Zusammenhang die US-A-2 398 598, die US-A-2 779 764, die US-A-2 868 787, die US-A-2 920 997, die US-A-2 971 959, die US-A-3 121 715, die US-A-3 147 259, die US-A-4 532 330, die US-A-4 560 766, die US-A-4 654 424, die US-A-4 677 130, die US-A-4 745 189, die WO 97/43264, veröffentlicht am 20. November 1997; Orazi und Meseri, Andes Assoc. Quim. Argentina, 1949, 37, 192-196; Orazi und Meseri, Andes Assoc. Quim. Argentina, 1950, 38, 5-11; Corral und Orazi, J. Org. Chem., 1963, 23, 1100-1104; Jolles, Bromine and its Compounds, Ernest Benn, London, 1966, Seite 365, und Markish und Arad, Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34, 2125-2127.

**[0004]** Zu Mängeln der zuvor genannten Verfahren zur N-Halogenierung von Amiden und Imiden gehören die notwendige sorgfältige Temperatursteuerung (insbesondere zur Vermeidung plötzlicher Exothermen), lange Reaktionszeiten, Schäumen infolge der Entwicklung von Gasen durch Zersetzung von Reaktanten und/oder Reaktionsprodukten sowie Produkte mit inkonsistenter Qualität.

**[0005]** Im Fall von 1,3-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoinen ist die Bereitstellung eines Verfahrens ein wünschenswertes Ziel, welches das Produkt als relativ große Teilchen produzieren kann. Die US-A-4 745 189 bezieht sich auf die Bildung von N,N'-Bromchlor-5,5-dimethylhydantoinprodukten, die relativ große Teilchen umfassen. Das Verfahren erfordert leider jedoch die Halogenierung von Dimethylhydantoin in einer wässrigen Mischung unter alkalischen Bedingungen in Gegenwart einer halogenierten, alicyclischen organischen Verbindung, wie Dichlormethan.

**[0006]** Es wäre ein erheblicher Vorteil, wenn man eine neue Weise zur Produktion von N-halogenierten Amiden oder Imiden finden könnte, während die oben genannten Mängel vermieden oder mindestens deren Ausmaß minimiert werden. Es wäre auch ein großer Vorteil, wenn ein Weg zur Produktion von 1,3-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoinen mit größerer durchschnittlicher Teilchengröße gefunden werden könnte, als mit bisher bekannten Verfahren hergestellt wird. Es wäre auch ein erheblicher Vorteil, wenn die Produktion eines Produkts mit größerer Teilchengröße bewirkt werden könnte, ohne dass ein halogeniertes, organisches Lösungsmittel in der Reaktionsmischung verwendet werden muss.

**[0007]** Diese Erfindung soll diese Ziele auf eine sehr effektive und effiziente Weise erreichen.

## Zusammenfassung der Erfindung

**[0008]** Gemäß dieser Erfindung werden Verfahren bereitgestellt, die durch hohe Effizienz, gleichförmige Produktkonsistenz, gute Produktfarbe und effektive Ausnutzung der Reaktanten gekennzeichnet sind. Diese Erfindung ermöglicht zudem das Durchführen von exothermen N-Halogenierungsreaktionen ohne Verwendung von kostspieliger Kühlung. Die erfindungsgemäßen Verfahren können zudem im Chargenmodus, im Halbchargenmodus oder in einem kontinuierlichen Modus, und in irgendeinem solchen Modus ist es möglich, wenn Produkte produziert werden, die frei von chromophoren Gruppen sind, hohe Ausbeuten an sehr blassgelben bis fast reinweißen Produkten zu erhalten. In den erfindungsgemäßen Verfahren wird außerdem kein halogenorganisches Lösungsmittel oder Colösungsmittel benötigt.

**[0009]** Diese Erfindung ermöglicht ferner die Produktion von 1,3-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoinen mit großen durchschnittlichen Teilchengrößen ohne Verwendung von halogeniertem Lösungsmittel oder Colösungsmittel in dem Verfahren. Beispielsweise kann erfindungsgemäß leicht 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von mindestens 175 µm gebildet werden. In der Tat ist unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Verfahrens 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von über 300 µm hergestellt worden. Wie im Folgenden deutlich wird, zeigten Messungen, die mit Proben mehrerer im Handel erhältlicher 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoine durchgeführt wurden, dass die größte durchschnittliche Teilchengröße dieser kommerziellen Produkte nur etwa 162 µm betrug.

**[0010]** Eine der Ausführungsformen der Erfindung ist ein Verfahren zur N-Halogenierung einer Verbindung, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom hat. Bei dem Verfahren werden gleichzeitig oder im Wesentlichen gleichzeitig (a) eine Verbindung, die im Molekül mindestens ein N-halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, (b) eine anorganische Base, (c) ein Bromierungsmittel und/oder ein Chlorierungsmittel und (d) Wasser zugeführt, wobei (a), (b), (c) und (d) individuell und/oder in irgendeiner Kombination/irgendwelchen Kombinationen zugeführt werden, wobei die Zuführungen in einer Reaktionszone zusammenkommen. Außerdem werden (a), (b), (c) und (d) in solchen Proportionen zugeführt, dass mindestens ein Amido- oder Imidostickstoffatom durch ein Brom- oder Chloratom substituiert wird, wodurch ein Produkt gebildet wird, das in der flüssigen Phase einer wässrigen Reaktionsmischung ausfällt, und so, dass der pH-Wert der flüssigen Phase während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit, in der das Zuführen erfolgt, kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich im Bereich von 5,5 bis 8,5 gehalten wird.

**[0011]** Eine weitere Ausführungsform, die die N-Halogenierung einer Verbindung beinhaltet, die im Molekül mindestens eine halogenierbare funktionale Amido- oder Imidogruppe aufweist, ist ein weiteres Verfahren der gleichzeitigen Zuführung. In diesem Fall gibt es mindestens zwei separate, jedoch gleichzeitige oder im Wesentlichen gleichzeitige Zuführungen zu einem Reaktor. Eine derartige Zuführung ist ein Bromierungsmittel oder ein Chlorierungsmittel. Eine oder mehrere andere separate Zuführungen geben eine Verbindung, die im Molekül mindestens ein N-halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, eine anorganische Base und Wasser an den Reaktor ab. Bei einem bevorzugten Verfahren dieser Ausführungsform werden einer Reaktionszone gleichzeitig zugeführt:

- A) separate Zuführungen von (i) einer wässrigen Lösung oder Aufschlämmung, die aus einer anorganischen Base und einer Verbindung gebildet worden ist, die in dem Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, und (ii) einem Bromierungsmittel und/oder einem Chlorierungsmittel; oder
- B) mindestens drei separaten Zuführungen, von denen eine ein Bromierungsmittel und/oder ein Chlorierungsmittel ist, und mindestens zwei anderen Zuführungen, von denen mindestens eine aus (a) und (b) ausgewählt ist und von denen mindestens eine aus (c) und (d) ausgewählt ist, wobei
  - (a) eine wässrige Lösung oder Aufschlämmung ist, die aus einer anorganischen Base gebildet worden ist,
  - (b) eine wässrige Lösung oder Aufschlämmung ist, die aus einer anorganischen Base und einer Verbindung gebildet worden ist, die in dem Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist,
  - (c) eine Verbindung ist, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, und
  - (d) eine wässrige Lösung oder Aufschlämmung ist, die aus einer Verbindung gebildet worden ist, die in dem Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist,

in solchen Proportionen, dass mindestens ein Amido- oder Imidostickstoffatom durch ein Brom- oder Chloratom substituiert wird, wodurch kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich Produkt gebildet wird, das in einer wässrigen Reaktionsmischung während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit, in der

das gleichzeitige Zuführen erfolgt, ausfällt, und so, dass der pH-Wert der Mischung während der gesamten oder im Wesentlichen gesamten Zeit, in der das gleichzeitige Zuführen erfolgt, kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich im Bereich von 5,5 bis 8,5 gehalten wird.

**[0012]** Ein anderes bevorzugtes Verfahren zur N-Halogenierung einer Verbindung mit mindestens einer halogenierbaren funktionalen Amido- oder Imidogruppe im Molekül ist eines, bei dem es im Wesentlichen zwei separate Zuführungen gibt, um die gewünschte Reaktion zu bewirken. Bei diesem Verfahren werden einer Reaktionszone im Wesentlichen gleichzeitig separate Zuführungen zugeführt, so dass die Zuführungen eine Reaktionsmischung bilden oder diese fortgesetzt bilden. Diese separaten Zuführungen sind aus (i) einer wässrigen Lösung oder Aufschlämmung, die aus einer anorganischen Base und einer Verbindung, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imido-Stickstoffatom aufweist, und (ii) einem Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel in solchen Proportionen zusammengesetzt, dass mindestens ein derartiges Amido- oder Imidostickstoffatom durch ein Brom- oder Chloratom substituiert wird und das resultierende Produkt kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich in einer wässrigen Reaktionsmischung während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit ausfällt, in der das gleichzeitige Zuführen erfolgt, und so, dass der pH-Wert der Mischung kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich im Bereich von 6,5 bis 8,5 gehalten wird.

**[0013]** Eine besonders bevorzugte Gruppe von Reaktanten, die zur Durchführung dieser Erfindung verwendet werden, ist aus den 5-Kohlenwasserstoff- und insbesondere den 5,5-Dikohlenwasserstoffhydantoinen zusammengesetzt. Von diesen Reaktanten sind die 5,5-Dialkylhydantoinen sogar noch stärker bevorzugt. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform dieser Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung eines 1,3-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoin, bei dem gleichzeitig in Kontakt miteinander Zuführungsströme von (i) Wasser, anorganischer Base und 5,5-Dimethylhydantoin, wobei diese separat und/oder in irgendeiner Kombination bzw. in irgendwelchen Kombinationen zugeführt werden, und (ii) eine separate Zuführung eines Bromierungsmittels und/oder Chlorierungsmittels in solchen zugeführt werden, dass 1,3-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoin in einer wässrigen Reaktionsmischung gebildet wird, in der der pH-Wert dieser Mischung kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich im Bereich von 6,5 bis 8,5 gehalten wird, und wobei das 1,3-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoin während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit ausfällt, in der das gleichzeitige Zuführen erfolgt.

**[0014]** Ein weiteres bevorzugtes erfindungsgemäßes Verfahren ist ein Verfahren, bei dem die N-Halogenierung auf Halbchargen- oder insbesondere auf kontinuierlicher Basis durchgeführt wird. Bei diesem Verfahren werden:

- I) gleichzeitig und kontinuierlich einem Reaktor, der eine wässrige Reaktionsmischung enthält, zugeführt:
  - A) separate Zuführungen von (i) einer wässrigen Lösung oder Aufschlämmung, die aus einer anorganischen Base und einer Verbindung gebildet worden ist, die in dem Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, und (ii) einem Bromierungsmittel und/oder einem Chlorierungsmittel; oder
  - B) mindestens drei separaten Zuführungen, von denen eine ein Bromierungsmittel und/oder ein Chlorierungsmittel ist, und mindestens zwei anderen Zuführungen, von denen mindestens eine aus (a) und (b) ausgewählt ist und von denen mindestens eine aus (c) und (d) ausgewählt ist, wobei
    - (a) eine wässrige Lösung oder Aufschlämmung ist, die aus einer anorganischen Base gebildet worden ist,
    - (b) eine wässrige Lösung oder Aufschlämmung ist, die aus einer anorganischen Base und einer Verbindung gebildet worden ist, die in dem Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist,
    - (c) eine Verbindung ist, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, und
    - (d) eine wässrige Lösung oder Aufschlämmung ist, die aus einer Verbindung gebildet worden ist, die in dem Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist,

in solchen Proportionen, dass mindestens ein derartiges Amido- oder Imidostickstoffatom durch ein Brom- oder Chloratom substituiert wird und ein Niederschlag des resultierenden Produkts in einer wässrigen Reaktionsmischung während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit ausfällt, in der das gleichzeitige Zuführen erfolgt, und so, dass der pH-Wert der Reaktionsmischung kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich im Bereich von 5,5 bis 8,5 gehalten wird, und

- II) der Niederschlag und ein Teil der Reaktionsmischung periodisch oder kontinuierlich aus dem Reaktor entfernt werden.

**[0015]** Wenn ein Bromierungsmittel in irgendeinem der obigen Verfahren verwendet wird, ist es erfindungs-

gemäß möglich, die in dem Verfahren als Bromid produzierten Bromwerte zurückzugewinnen. Ein derartiger Verfahrensschritt kann die Gesamtwirtschaftlichkeit des Verfahrens verbessern. Bei einer derartigen Ausführungsform der Erfindung werden

- a) einem Reaktor gleichzeitig (i) Wasser, anorganische Base und die Verbindung zugeführt, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, wobei diese Komponenten separat und/oder in irgendeiner Kombination/irgendwelchen Kombinationen zugeführt werden, und (ii) eine separate Zuführung eines Bromierungsmittels in solchen Proportionen in Proportionen zugeführt, dass (iii) mindestens ein derartiges Amido- oder Imidostickstoffatom durch ein Bromatom substituiert wird, (iv) das Produkt kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich in einer wässrigen Reaktionsmischung ausfällt, in der der pH-Wert kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich im Bereich von 5,5 bis 8,5 gehalten wird, und (v) eine wässrige Lösung des Coprodukts anorganisches Bromidsalz gebildet wird;
- b) Niederschlag von der wässrigen Lösung getrennt wird, und
- c) das Coprodukt anorganisches Bromidsalz in der Lösung unter Bildung von elementarem Brom oxidiert wird. Der pH-Wert wird vorzugsweise in jeder der obigen Ausführungsformen im Bereich von 6,5 bis 8,5 gehalten.

**[0016]** Es ist besonders bevorzugt, die obigen Verfahren durchzuführen, während der pH-Wert im Bereich von 6,8 bis 7,2 gehalten wird, insbesondere wenn der N-halogenierbare Reaktant ein Hydantoin ist.

**[0017]** Wie bereits gesagt kann jedes erfindungsgemäße Verfahren im Chargenmodus, im Halbchargenmodus oder im kontinuierlichen Modus durchgeführt werden.

**[0018]** Andere Ausführungsformen und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung und den angefügten Ansprüchen.

#### Weitere ausführliche Beschreibung

**[0019]** Diese Erfindung ist auf die N-Halogenierung einer weiten Vielfalt von Verbindungen mit mindestens einem halogenierbaren Amido- oder Imidostickstoffatom im Molekül anwendbar. Die Verbindung kann somit nur eine einzige halogenierbare Funktionalität enthalten, oder sie kann mehrere derartige halogenierbare funktionale Gruppen enthalten. Die Verbindung kann zudem sowohl halogenierbare Amidofunktionalität als auch halogenierbare Imidofunktionalität im Molekül enthalten. Zu typischen N-halogenierbaren Verbindungen, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, gehören solche Verbindungstypen wie Hydantoine, Succinamide, Succinimide, Phthalamide, Phthalimide, Cyanursäure, Glykourile, Oxazolidinone, Sulfonamide, Barbiturate, Imidazolinone, Harnstoffe und Oxazole. Zur leichteren Bezugnahme werden solche Verbindungen hier im Folgenden mitunter als N-halogenierbare Verbindungen bezeichnet.

**[0020]** In dieser Offenbarung bezieht sich der Begriff "N-halogenierbar" in Bezug auf Reaktionen unter Beteiligung von Amidogruppen (wobei das Stickstoffatom zwei Wasserstoffatome als Substituenten daran aufweisen kann) auf die Entfernung von entweder einem Wasserstoffatom oder beiden Wasserstoffatomen von dem Stickstoffatom, die Deprotonierung und Halogenierung ausgesetzt werden, wenn nicht der Kontext ausdrücklich angibt, dass nur eines dieser Wasserstoffatome entfernt werden soll oder dass beide dieser Wasserstoffatome entfernt werden sollen.

**[0021]** In den meisten Fällen werden die erfindungsgemäßen Verfahren auf die N-Halogenierung N-halogenierbarer Amide angewendet, insbesondere cyclischer Amide, oder auf die N-Halogenierung N-halogenierbarer Imide, insbesondere cyclischer Imide. Die Hydantoine sind von den N-halogenierbaren Verbindungen jedoch bevorzugt.

**[0022]** Bevorzugt sind 5-Kohlenwasserstoff- und 5,5-Dikohlenwasserstoffhydantoine. Besonders bevorzugte Hydantoine sind die 5-Alkyl- und 5,5-Dialkylhydantoine, insbesondere jene, in denen jede Alkylgruppe bis zu etwa 5 Kohlenstoffatome enthält. Besonders bevorzugt sind 5,5-Dialkylhydantoine, in denen jede Alkylgruppe unabhängig bis zu 3 Kohlenstoffatome enthält. Am meisten bevorzugt ist 5,5-Dimethylhydantoin.

**[0023]** Eine weite Vielfalt anorganischer Basen ist zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet. Typischerweise sind dies wasserlösliche basische Salze oder Oxide eines Alkalimetalls oder Erdalkalimetalls. Zu bevorzugten Basen gehören Natriumoxid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumoxid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumbicarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid oder eine Mischung von zwei oder mehr beliebigen hiervon.

**[0024]** Erfindungsgemäße Reaktionen können mit verschiedenen Anteilen an Wasser, anorganischer Base und N-halogenierbarer Verbindung durchgeführt werden. Wenn die anorganische Base ein einwertiges Kation aufweist, sollten die Zuführungen derart kontrolliert und gehalten werden, dass pro Liter zugeführtem Wasser 0,5 bis 2,5 Mol zu deprotonierende halogenierbare Amido- und/oder Imidostickstoffatome und 0,5 bis 2,5 Mol der Base vorhanden sind. Wenn andererseits die anorganische Base ein zweiwertiges Kation aufweist, sollten die Zuführungen derart kontrolliert und gehalten werden, dass pro Liter zugeführtem Wasser 0,5 bis 2,5 Mol zu deprotonierende halogenierbare Amido- und/oder Imidostickstoffatome und 0,25 bis 1,25 Mol der Base vorhanden sind.

**[0025]** In bevorzugten Ausführungsformen sind die Proportionen von zugeführtem Wasser, anorganischer Base und N-halogenierbarer Verbindung wie folgt:

- A) wenn die anorganische Base ein einwertiges Kation aufweist, liegen pro Liter Wasser 1,0 bis 1,5 Mol halogenierbare Amido- oder Imidostickstoffatome und 1,0 bis 1,5 Mol der Base vor, und
- B) wenn die Base ein zweiwertiges Kation aufweist, liegen pro Liter Wasser 1,0 bis 1,5 Mol halogenierbare Amido- oder Imidostickstoffatome und 0,5 bis 0,75 Mol der Base vor. Wenn die bevorzugten Ausführungsformen dieser Erfindung durchgeführt werden, die die Verwendung eines 5,5-Dialkylhydantoin, insbesondere 5,5-Dimethylhydantoin beinhalten, sollten die Proportionen an zugeführtem Wasser, anorganischer Base und 5,5-Dimethylhydantoin so sein, dass bei Verwendung einer anorganischen Base mit einem einwertigen Kation 0,5 bis 2,5 Mol 5,5-Dimethylhydantoin und 1,0 bis 5,0 Mol Base pro Liter zugeführtem Wasser und vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol 5,5-Dimethylhydantoin und 2,0 bis 3,0 Mol der Base pro Liter zugeführtem Wasser vorliegen. Bei Verwendung einer anorganischen Base mit einem zweiwertigen Kation können 0,5 bis 2,5 Mol 5,5-Dimethylhydantoin und 0,5 bis 2,5 Mol der Base pro Liter zugeführtem Wasser und vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol 5,5-Dimethylhydantoin und 1,0 bis 1,5 Mol Base pro Liter zugeführtem Wasser vorliegen.

**[0026]** Um die besten Ergebnisse zu erhalten, ist die verwendete Menge der Base die stöchiometrische Menge oder im Wesentlichen die stöchiometrische Menge, die theoretisch erforderlich ist, um das Stickstoffatom von mindestens einer Imidogruppe der N-halogenierbaren Verbindungen zu deprotonieren oder um vollständig oder teilweise das Stickstoffatom von mindestens einer Amidogruppe dieser Verbindungen zu deprotonieren. Wenn die N-halogenierbare Verbindung somit nur eine halogenierbare Imidogruppe im Molekül (und keine halogenierbare Amidogruppe) aufweist, reicht die verwendete Menge der Base aus, um das Stickstoffatom jener Imidogruppe vollständig zu deprotonieren. Im Fall einer N-halogenierbaren Verbindung mit 2 oder mehr halogenierbaren Imidogruppen im Molekül reicht die verwendete Basenmenge auf ähnliche Weise aus, um so viele der Stickstoffatome dieser Imidogruppen wie erwünscht zu deprotonieren. Im Fall einer N-halogenierbaren Verbindung mit einer einzigen halogenierbaren Amidogruppe im Molekül (d. h. einer Gruppe mit der Formel  $-\text{CO}-\text{NH}_2$ ) kann die verwendete Menge der Base entweder die Menge sein, die ausreicht, um dieses Stickstoffatom teilweise zu deprotonieren (wobei an dem Stickstoffatom Monohalogenierung erreicht wird) oder dieses Stickstoffatom vollständig zu deprotonieren (wobei an dem Stickstoffatom Dihalogenierung erreicht wird). Bei N-halogenierbaren Verbindungen mit zwei oder mehr halogenierbaren Amidogruppen im Molekül kann die verwendete Basenmenge so sein, dass ein oder mehrere derartige Amidostickstoffatome in dem gewünschten Maße deprotoniert werden. Wenn die N-halogenierbare Verbindung mindestens eine halogenierbare Amidogruppe und mindestens eine halogenierbare Imidogruppe (z. B. wie im Fall eines Hydantoin) enthält, ist es möglich, das Stickstoffatom der Imidogruppe selektiv zu deprotonieren, ohne die Amidogruppe signifikant zu beeinflussen. Dies wird bewirkt, indem eine Menge der Base verwendet wird, die stöchiometrisch zum Deprotonieren des Stickstoffatoms der Imidogruppe (d. h. der funktionalen Gruppe mit der größeren Acidität) geeignet ist. Es ist alternativ möglich, das Stickstoffatom der Imidogruppe und das Stickstoffatom der Amidogruppe zu deprotonieren, indem eine ausreichende Menge der Base verwendet wird, um die Stickstoffatome beider derartiger Gruppen zu deprotonieren.

**[0027]** Das Wasser, die anorganische Base und die N-halogenierbare Verbindung können individuell oder in irgendeiner Kombination oder Mischung zugeführt werden. Es ist jedoch vorteilhaft, die anorganische Base als wässrige Lösung entweder mit oder ohne Mitanzwesenheit der N-halogenierbaren Verbindung zuzuführen. Auf diese Weise kann die Wärmeentstehung, die beim Auflösen einer Base in Wasser erfolgt, vor der Einführung dieser Lösung von wässriger Base in die Reaktionszone erfolgen. Am meisten bevorzugt wird eine wässrige Lösung der anorganischen Base gebildet, und dieser Lösung wird die N-halogenierbare Verbindung zugefügt. Ein derartiges Verfahren schützt nicht nur vor übermäßiger Wärmeentstehung, die die N-halogenierbare Verbindung ansonsten nachteilig beeinflussen kann, sondern vereinfacht das Zuführungsverfahren und die Kontrolle der zugeführten Proportionen. Es ist für beste Ergebnisse erwünscht, Zuführungslösungen zu verwenden, die im Bereich von 0,5 bis 2,5 Mol der N-halogenierbaren Verbindung pro Liter Wasser aufweisen. Bei der Bildung dieser Lösungen sollten vorzugsweise wässrige, alkalische Lösungen im Bereich von 0,5 bis 5,0 Mol

Base pro Liter Wasser verwendet werden.

**[0028]** Bei der Durchführung dieser Erfindung wird die Halogenierung der N-halogenierbaren Verbindung durch Verwendung eines Bromierungsmittels und/oder eines Chlorierungsmittels bewirkt. Somit kann Brom, Chlor, Bromchlorid, Brom und Chlor, ein Bromidsalz und Chlor und/oder eine Quelle für Hypochloritanion oder ein organisches Bromierungsmittel oder organisches Chlorierungsmittel verwendet werden, wie N-Bromsuccinimid, N-Chlorsuccinimid oder Pyridiniumtribromid. Von diesen Halogenierungsmitteln sind Brom, Chlor, Bromchlorid, Brom und Chlor, ein Bromidsalz und Chlor und/oder eine Quelle für Hypochloritanion bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Brom und Mischungen von Brom und Chlor (die Bromchlorid einschließen oder daraus bestehen). Ohne sich auf theoretische Überlegungen festlegen zu wollen, wird angenommen, dass die eigentliche Spezies, die die Halogenierung in der wässrigen Reaktionsmischung durchführt, beispielsweise ein oder mehrere von  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{BrCl}$ ,  $\text{OBr}^-$ ,  $\text{OCl}^-$ ,  $\text{Br}_3^-$ ,  $\text{BrCl}_2^-$ ,  $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  einschließen kann. Unabhängig von der Art der eigentlichen halogenierenden Spezies ist es wichtig, der wässrigen Reaktionsmischung ein geeignetes Halogenierungsmittel zuzuführen, das zur N-Halogenierung von mindestens einem Stickstoffatom einer Amido- oder Imidogruppe der Verbindung führt, die halogeniert wird.

**[0029]** Wenn sowohl Brom als auch Chlor verwendet werden, können sie als separate Zuführungen zugeführt werden. Sie können alternativ in irgendwelchen erwünschten Proportionen vorgemischt werden, wobei die zugeführte Mischung Bromchlorid enthält und, wenn sie in anderen molaren Proportionen als 1:1 gemischt ist, auch das im Überschuss verwendete Halogen enthält. Anstelle von Chlor kann ein Alkali- oder Erdalkalimetallhypochlorit als Chlorquelle verwendet werden. Das Hypochloritsalz wird typischerweise in Form einer wässrigen Lösung oder Aufschlämmung zugeführt. Es ist jedoch auch möglich, der wässrigen Reaktionsmischung direkt ein festes Hypochloritsalz wie Calciumhypochlorit zuzuführen. Wenn Bromierung erwünscht ist, kann die Zuführung ein Alkalimetallbromid oder ein Erdalkalimetallbromid und eine Chlorquelle, wie Chlor oder eine wässrige Lösung oder Aufschlämmung eines Alkali- oder Erdalkalimetallhypochlorits wie Natriumhypochloritlösung in ausreichenden Mengen sein, um in situ Brom zu erzeugen. Es ist auch möglich, der wässrigen Reaktionsmischung ein festes Hypochloritsalz wie Calciumhypochlorit zuzuführen, um das Brom in situ zu erzeugen. Üblicherweise führen Zuführungen dieses Typs zur Bildung von Produkten, die sowohl Brom als auch Chlor im Molekül enthalten. Obwohl prinzipiell andere Quellen für Brom oder Chlor verwendet werden können, wie organische Verbindungen, die lose gebundenes Brom oder Chlor enthalten, ist die Verwendung dieser organischen Halogenierungsmittel nicht bevorzugt, da ihre Verwendung die Produktaufarbeitungs- und Gewinnungsverfahrensschritte komplizieren kann. Diese organischen Halogenierungsmittel sind außerdem tendenziell teurer als solche Quellen wie Brom oder Chlor oder Natriumbromid und Chlor.

**[0030]** Das Brom oder Chlor sollte der wässrigen Phase in der Reaktionszone unter der Oberfläche zugeführt werden, um so innigen Kontakt mit der verwendeten N-halogenierbaren Verbindung zu gewährleisten. Bei Verwendung eines Alkalimetallbromids oder eines Erdalkalimetallbromids und Chlor, um in situ Brom zu erzeugen, kann das Bromidsalz als separate Zuführung zugeführt werden, typischerweise als Wasserlösung, oder kann zusammen mit einer wässrigen Lösung oder Aufschlämmung zugeführt werden, die aus der wasserlöslichen Base und der N-halogenierbaren Verbindung gebildet worden ist. In einem derartigen Fall sollte das damit verwendete Chlor der wässrigen Phase in der Reaktionszone unter der Oberfläche zugeführt werden.

**[0031]** Chlor wird der Reaktionsmischung typischerweise als Flüssigkeit zugeführt werden, kann gewünschtenfalls jedoch auch im Dampfzustand zugeführt werden. Brom kann der Reaktionsmischung entweder als Gas oder als Flüssigkeit zugeführt werden. Das Brom wird der flüssigen Phase vorzugsweise im Dampfzustand unter der Oberfläche zugeführt, und wird wünschenswerterweise so zugeführt, dass das gasförmige Brom zusammen mit einem Inertgas, wie Stickstoff oder Argon, zugeführt wird.

**[0032]** Obwohl es erwünscht und bevorzugt ist, der flüssigen Phase der wässrigen Reaktionsmischung zweiatomige Halogene ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{BrCl}$  oder Mischungen davon, und wenn  $\text{Cl}_2$  selbst als Chlorierungsmittel verwendet wird oder in Kombination mit einer Bromquelle, wie Alkalimetallbromid und/oder Erdalkalimetallbromid verwendet wird) unter der Oberfläche, zuzuführen, können andere Wege verwendet werden, um diese Zuführung zu bewirken. Ein anderer Weg ist die Zuführung von dampfförmigem zweiatomigem Halogen in den Kopfraum eines Reaktors, während wässrige Reaktionsmischung versprüht wird und/oder Wasser in innigem Kontakt mit solchen Dämpfen innerhalb des Reaktors versprüht oder vernebelt wird. Andere Wege, um innigen Kontakt des zweiatomigen Halogens mit dem Rest der Komponenten zu erreichen, aus denen die wässrigen Reaktionsmischungen gebildet sind, schließen Zuführen des Halogens als Flüssigkeit und/oder als Lösung in die wässrige Reaktionsmischung ein, und in diesem Fall kann das Halogen gewünschtenfalls oberhalb der Oberfläche der wässrigen Reaktionsmischung zugeführt werden. Kurz gesagt umfasst diese Erfindung das Zuführen des Halogens auf jede machbare Weise, die bewirkt, dass die Komponenten in innigen Kontakt miteinander

der gebracht werden, so dass die vorgesehene N-Halogenierungsreaktion stattfindet. In allen Fällen ist Bewegung der wässrigen Reaktionsmischung vorteilhaft.

**[0033]** Es sei darauf hingewiesen, dass, wenn der Begriff "unter der Oberfläche" an irgendeiner Stelle in diesem Dokument einschließlich der Ansprüche verwendet wird, der Begriff nicht bedeutet, dass sich in der Reaktionszone ein Kopfraum befinden muss. Wenn die Reaktionszone beispielsweise mit der wässrigen Reaktionsmischung (mit gleichen Raten der eingehenden und ausgehenden Ströme) vollständig gefüllt ist, bedeutet der Begriff "unter der Oberfläche" in diesem Fall, dass die unter der Oberfläche zugeführte Substanz direkt in den Körper der wässrigen Reaktionsmischung eingeführt wird, wobei dessen Oberfläche durch die einschließenden Wände der Reaktionszone definiert ist.

**[0034]** In diesem Zusammenhang können in einer der Ausführungsformen dieser Erfindung die N-halogenierbare Verbindung, anorganische Base, das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel und Wasser entweder individuell und/oder in irgendeiner Kombination bzw. irgendwelchen Kombinationen zugeführt werden, einschließlich einer Kombination von allen derartigen Komponenten. Wenn alle derartigen Komponenten in Kombination miteinander zugeführt werden, kann dies dazu führen, dass diese Komponenten außerhalb eines typischen Reaktors oder Reaktionsgefäßes zusammenkommen. Wenn dieses Zuführen durchgeführt wird, können die Komponenten anfangs in einer Mischvorrichtung in der Nähe, jedoch getrennt von diesem Reaktor oder Reaktionsgefäß in Kontakt miteinander gebracht werden. Zu geeigneten Mischvorrichtungen gehören ein statischer Mischer, eine Rohrleitung (vorzugsweise eine Rohrleitung, in der eine turbulente Strömung vorliegt) oder ein Strahlmischer, der einen Ausflusstrom mit hoher Geschwindigkeit produziert. In allen derartigen Fällen ist die Mischvorrichtung selbst, in der zuerst alle der vorhergehenden Komponenten in Kontakt miteinander kommen, Teil der Reaktionszone.

**[0035]** Die erfindungsgemäßen Verfahren können auf irgendeine von einer Vielfalt von Betriebsweisen durchgeführt werden. Die Verfahren können beispielsweise im Charginmodus, im Halbcharginmodus mit konstantem Überfließen, im Halbcharginmodus ohne Überfließen oder im kontinuierlichen Modus durchgeführt werden. Die technischen Details hinsichtlich dieser Modi des Verfahrensbetriebs sind in der Technik wohl bekannt, siehe beispielsweise Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4. Auflage, McGraw-Hill, Copyright 1963

**[0036]** In einer kontinuierlichen Vorgehensweise werden üblicherweise und bevorzugt der Ausfluss aus der Mischvorrichtung, in der alle vorhergehenden Komponenten zuerst zusammengebracht werden, in einen größervolumigen Reaktor oder ein größervolumiges Reaktionsgefäß eingebracht, der bzw. das einen Körper der wässrigen Reaktionsmischung enthält. Da die Reaktion im Wesentlichen beginnt, sobald die vorhergehenden Komponenten in Kontakt miteinander kommen, beginnt die Reaktion üblicherweise in dieser Mischvorrichtung und wird in der wässrigen Reaktionsmischung in dem Reaktor oder Reaktionsgefäß weiterlaufen, der bzw. das natürlich auch Teil der Reaktionszone ist. Es ist somit erwünscht, die Mischvorrichtung, wenn eine Mischvorrichtung verwendet wird, in enger Nähe zu dem größervolumigen Reaktor oder größervolumigen Reaktionsgefäß anzuordnen und die Komponenten rasch in, durch und von der Mischvorrichtung und in ein größeres Volumen der wässrigen Reaktionsmischung in dem größeren Reaktor oder Reaktionsgefäß zu bewegen. Auf diese Weise wird die Zeit zwischen dem Anfangskontakt zwischen allen Komponenten und der Zeit, wenn die wässrige Reaktionsmischung in Kontakt mit einem größeren Volumen der wässrigen Reaktionsmischung kommt, ausreichend kurz gehalten, so dass die Temperatur der Reaktionsmischung in jeder Stufe des Verfahrens etwa 90°C nicht überschreitet und vorzugsweise etwa 70°C nicht überschreitet. Gewünschtenfalls kann die Mischvorrichtung, falls verwendet, durch indirekten Wärmetausch mit einem Kühlfluid oder gekühlten Fluid gekühlt werden.

**[0037]** Wenn eine Rohrleitung mit turbulenter Strömung als Mischvorrichtung verwendet wird, kann diese Rohrleitung selbst bei einer kontinuierlichen Verfahrensweise den gesamten Reaktor oder das gesamte Reaktionsgefäß stellen. Mit anderen Worten kann der Reaktor oder das Reaktionsgefäß selbst ein Rohrreaktor von ausreichender Länge und ausreichendem Volumen sein, damit die Reaktion und die Niederschlagsbildung darin erfolgen können.

**[0038]** Die Reaktanten werden vorzugsweise gleichzeitig einer Reaktionszone zugeführt, die aus mindestens einem Reaktor besteht, in dem alle der Komponenten – ob individuell oder in Unterkombination(en) zugeführt – erstmals zusammenkommen und in dem die N-Halogenierungsreaktion initiiert und durchgeführt wird.

**[0039]** Die gleichzeitigen Zuführungen in den erfindungsgemäßen Verfahren sind vorzugsweise kontinuierliche Zuführungen. Es ist auch bevorzugt, dass die Zuführungen Co-Zuführungen sind, d. h. zwei Zuführungen verwendet werden, nämlich (i) eine wässrige Lösung oder Aufschlämmung, die aus einer anorganischen Base



und einer Verbindung gebildet worden ist, die in dem Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, und (ii) ein Bromierungsmittel und/oder ein Chlorierungsmittel. Es ist jedoch auch innerhalb des Bereichs dieser Erfindung, ein Verfahren mit drei Zuführungen oder anderen Mehrfachzuführungen durchzuführen. Es ist in der Tat möglich, beispielsweise sowohl eine Co-Zuführung als auch eine Dreifachzuführung zu verwenden, obwohl eine derartige Vorgehensweise keinen besonderen Vorteil hat. In allen Fällen werden die Zuführungen so proportioniert, dass mindestens ein Amido- oder Imidostickstoffatom in dem Molekül durch ein Brom- oder Chloratom substituiert wird. Die Produktbildung erfolgt fast sofort, nachdem die Reaktionskomponenten in Kontakt miteinander gekommen sind, und wenn keine feststoffhaltige Restmenge oder feststofffreie Mutterlauge aus einer früheren Reaktion verwendet wird, beginnt die Ausfällung kurz danach. Nachdem die Ausfällung begonnen hat, erfolgen Produktbildung und Ausfällung kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich während der gleichzeitigen Zuführungen. Wenn eine feststoffhaltige Restmenge oder feststofffreie Mutterlauge aus einer früheren Reaktion verwendet wird, beginnt die Ausfällung fast sofort und erfolgt weiter kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich während der gleichzeitigen Zuführungen. Die Zuführungen werden so proportioniert, dass der pH-Wert in der wässrigen Reaktionsmischung im Bereich von 5,5 bis 8,5, vorzugsweise im Bereich von 6,5 bis 8,5 und am meisten bevorzugt im Bereich von 6,8 bis 7,2 gehalten oder im Wesentlichen kontinuierlich darin gehalten wird. Die Materialien in den gleichzeitigen Zuführungen sollten bei der Durchführung des Verfahrens rasch in innigen Kontakt miteinander kommen. Es ist somit bevorzugt, die separaten, jedoch gleichzeitigen Zuführungen in enger oder relativ enger Nähe zueinander einzubringen und ausreichend Durchmischung bereitzustellen, um diesen raschen innigen Kontakt und die resultierende Wechselwirkung zwischen den zugeführten Komponenten herbeizuführen.

**[0040]** Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren zeigen bisherige Beobachtungen, dass die Reaktion und die Niederschlagsbildung extrem rasch sind. Wenn keine feststoffhaltige Restmenge oder feststofffreie Mutterlauge aus einer vorhergehenden Reaktion verwendet wird, ist vermutlich die geringe Verzögerung des Beginns der Niederschlagsbildung am Anfang der gleichzeitigen Zuführungen einfach die Zeit, die die wässrige Reaktionsmischung braucht, um auf geeignete Weise mit dem Produkt gesättigt zu werden. Wenn eine feststoffhaltige Restmenge oder feststofffreie Mutterlauge aus einer vorhergehenden Reaktion verwendet wird, gibt es wenig oder keine Verzögerung bei Beginn der Niederschlagsbildung am Anfang der gleichzeitigen Zuführungen. Wegen der Schnelligkeit der Reaktion kann die Niederschlagsbildung bei Abbruch der gleichzeitigen Zuführungen möglicherweise für nur einen sehr kurzen Zeitraum in der wässrigen Reaktionsmischung weiter stattfinden.

**[0041]** Die Verwendung des Begriffes "gleichzeitig" schließt die Möglichkeit gelegentlicher Unterbrechungen nicht aus, die während der Zuführungen erfolgen. Dieser Begriff impliziert auch nicht, dass die Zuführungen genau zum gleichen Zeitpunkt beginnen müssen. Im Fall eines Co-Zuführungsverfahrens können die beiden Zuführungen mit einem Zeitintervall zwischen der Initiierung initiiert werden, solange das Intervall ausreichend kurz ist, so dass es keinen nachteiligen Einfluss auf das Gesamtverfahren hat. Im Fall einer Verfahrensweise mit drei Zuführungen oder mehreren Zuführungen kann es ein oder mehrere unterschiedliche Zeitintervalle zwischen oder unter den jeweiligen Zuführungen geben, wiederum vorausgesetzt, dass die Zeitintervalle von ausreichend kurzer Dauer sind, damit kein wesentlicher nachteiliger Effekt auf das Gesamtverfahren herbeigeführt wird.

**[0042]** Die erfindungsgemäßen Verfahren werden, ob sie im Chargenmodus, Halbchargenmodus oder kontinuierlichen Modus durchgeführt werden, vorzugsweise so durchgeführt, dass solche Dinge wie die Zuführungen, Reaktion, Niederschlagsbildung und Halten des spezifizierten pH-Werts während der Reaktion "kontinuierlich" erfolgen. Es kann jedoch nicht genug betont werden, dass man nicht den Eindruck bekommen darf, dass gelegentliche Unterbrechung von einer oder mehreren derartigen Dingen nicht vorkommen kann. Unterbrechungen, die die Durchführung des Verfahrens nicht wesentlich beeinflussen, sind aus dem Schutzbereich dieser Erfindung nicht ausgeschlossen. Um sich gegenüber übertechnisch-juristischer Wortinterpretation abzusichern, ist es als vernünftig angesehen worden, zur Beschreibung dieser Erfindung Begriffe wie "im Wesentlichen kontinuierlich" zu verwenden. Wie auch immer die Begriffe verwendet werden, sollte das Verfahren so durchgeführt werden, wie ein Durchschnittsfachmann die Verfahren nach gründlicher, nicht vorbelasteter Lektüre dieser gesamten Offenbarung und unter Berücksichtigung der Idee der Erfindung, die sich aus dieser Lektüre ergibt, durchführen würde.

**[0043]** Bei der Durchführung im Chargenmodus, oder wenn ein Halbchargen- oder kontinuierliches Verfahren initiiert wird, ist es bevorzugt, wenn auch nicht erforderlich, anfangs den leeren Reaktor entweder mit einer feststoffhaltigen Restmenge einer Reaktionsmischung aus einer früheren Reaktion zu füllen, in der sich das zu bildende Produkt gebildet hat, oder mit einer feststofffreien Mutterlauge aus einer derartigen früheren Reaktion. Eine derartige Restmenge oder Mutterlauge hat typischerweise einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 7 und ent-

hält üblicherweise bis zu 2 Gew.-% des Produkts und/oder eines Vorläufers davon. Dann werden die gleichzeitigen, geeignet proportionierten Zuführungen initiiert, typischerweise bei Raumtemperatur, und die Niederschlagsbildung beginnt fast sofort und in jedem Fall innerhalb einiger Minuten. Bei einem Chargenverfahren werden die Zuführungen typischerweise weitergeführt, bis der Reaktor oder die Reaktoren zu der gewünschten Höhe gefüllt worden ist bzw. sind. An diesem Punkt werden die Zuführungen üblicherweise abgebrochen, und das N-halogenierte Produkt, das sich gebildet hat und ausgefallen ist, wird typischerweise durch Filtration, Zentrifugieren oder Dekantieren gewonnen. Da die Reaktion exotherm und schnell ist, sind lange Verweilperioden am Ende der Zuführung normalerweise nicht nötig.

**[0044]** Wenn in einem kontinuierlichen Modus gearbeitet wird, und nachdem die kontinuierlichen Zuführungen initiiert worden sind, können die Zuführungen bei der Feinabstimmung der Vorgehensweise so eingestellt werden, dass die gewünschten Betriebsbedingungen für den stationären Zustand erreicht und gehalten werden. Eine derartige Verfahrensweise kann typischerweise über lange Zeiträume ohne Pannen durchgeführt werden, bevor die Anlage, z. B. zur Wartung, abgeschaltet wird.

**[0045]** Es ist daher ersichtlich, dass die Initiierung der Reaktion unter Ausnutzung einer Restmenge oder Mutterlauge unabhängig davon, ob im Chargenmodus, Halbchargenmodus oder kontinuierlichen Modus gearbeitet wird, das raschere Erreichen der effizienten Betriebsweise im stationären Zustand erlaubt, als wenn keine Restmenge oder Mutterlauge verwendet wird.

**[0046]** Wenn dem Reaktor das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel zugeführt werden, werden die besten Ergebnisse erreicht, wenn diese Halogenquelle direkt in den Flüssigkeitskörper in dem Reaktor eingebracht wird, d. h. unter die Oberfläche der Restmenge oder Mutterlauge, wenn die Reaktion hochgefahren wird, und unter der Oberfläche der wässrigen Reaktionsmischung, nachdem die Reaktion begonnen hat. Dies minimiert die Möglichkeit, dass ein Teil des Halogens in dem Kopfraum in dem Reaktor verbleibt und somit an der Reaktion nicht teilnimmt. Zuführungen unter der Oberfläche der flüssigen Phase des Reaktorinhalts vermeiden auch Verspritzen, das beispielsweise stattfinden kann, wenn flüssiges Brom auf die Oberfläche einer wässrigen Mischung auftritt.

**[0047]** Bei einem Chargenverfahren wird die wässrige Reaktionsmischung größtenteils durch die Zuführungen erzeugt und im Volumen erhöht. Bei Verfahrensweisen, die im Chargen-, Halbchargen- oder kontinuierlichen Modus durchgeführt werden, ist es hochherwünscht, die Reaktionsmischung kräftig zu durchmischen, um gründliches Mischen der Reaktionskomponenten zu gewährleisten.

**[0048]** Wegen der kurzen Reaktions- und Ausfällungszeiten, die Merkmale der erfindungsgemäßen Verfahren sind, ist es möglich und in der Tat bevorzugt, die Verfahren im Halbchargenmodus und insbesondere im kontinuierlichen Modus durchzuführen. Dies ist an sich selten, da die Literatur bezüglich der N-Halogenierung von Amiden oder Imiden voll von Lehren ist, die nur Chargenverfahrensweisen beinhalten. In dem kontinuierlichen Modus kann die Reaktorgröße ohne Verlust des Produktausstoßes wesentlich verringert werden.

**[0049]** Wenn die Reaktion in einem Reaktor mit ausreichender Größe durchgeführt wird, kann das Volumen des Reaktorinhalts zwischen festgelegten niedrigen und hohen Volumina zyklisch wechseln, wobei rasches Abfließen initiiert wird, wenn das Volumen das hohe Volumen des Reaktorinhalts erreicht, und das Ablassen unterbrochen wird, wenn das Volumen das niedrige Volumen des Reaktorinhalts erreicht. Es ist jedoch bevorzugt, das Verfahren so durchzuführen, dass das Volumen des Reaktorinhalts und das Volumen des Niederschlags und des Anteils der Reaktionsmischung, die aus dem Reaktor entfernt werden, gleich oder im Wesentlichen gleich ist, wodurch das Volumen des Reaktorinhalts konstant oder im Wesentlichen konstant bleibt. Auf diese Weise können Reaktoren mit geringeren Volumina verwendet werden.

**[0050]** Nachdem Bedingungen im stationären Zustand in einem kontinuierlichen Reaktor erreicht worden sind, können die separaten Zuführungen in geeigneten Proportionen auf kontinuierlicher Basis zugeführt werden, und der Reaktorinhalt kann für praktisch unbegrenzte Zeiträume unter den geeigneten Reaktionsbedingungen gehalten werden. Ein Teil der Reaktionsmischung, der Niederschlag einschließt (wobei die Mischung typischerweise in Form einer Aufschlammung vorliegt) wird üblicherweise und vorzugsweise kontinuierlich aus der Reaktionsmischung entfernt, so dass das Volumen des Inhalts des Reaktors mehr oder weniger konstant bleibt.

**[0051]** Ein weiteres Merkmal dieser Erfindung ist, dass das Coprodukt eine relativ reine wässrige Salzlösung ist, wodurch Umwelt- und Entsorgungsprobleme minimiert werden. Wenn zudem Brom als Halogen und ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz oder -oxid als Base in dem Verfahren verwendet wird, ist das resultierende Co-

produkt eine wässrige Lösung von Alkali- oder Erdalkalimetallbromid, aus der Brom durch Oxidation von Bromidion zu elementarem Brom gewonnen werden kann, beispielsweise durch Behandlung der Lösung mit Chlor.

**[0052]** Bei typischen, richtig durchgeführten Chargenbetriebsweisen wird während mindestens etwa 80% des Zeitraums, in dem die separaten Zuführungen gleichzeitig zugeführt werden, und vorzugsweise während mindestens etwa 90% des genannten Zeitraums Niederschlag gebildet, der in der Regel im Wesentlichen reines Produkt ist (z. B. mit einer Reinheit von mindestens etwa 97% und oft bis zu 99,9% Reinheit). Das gewünschte Produkt wird typischerweise auch in einer Ausbeute von mindestens etwa 80% und oft bis zu 94% oder mehr gebildet, bezogen auf die Menge der Verbindung mit mindestens einem halogenierbaren Amido- oder Imidostickstoffatom, die in der Reaktion verwendet wird. Bei typischen, richtig durchgeführten kontinuierlichen Verfahrensweisen wird, nachdem der Betrieb im stationären Zustand erreicht worden ist, der Niederschlag kontinuierlich gebildet, der (a) auch typischerweise eine Reinheit von mindestens etwa 96% und oft bis zu 99,9% hat und (b) typischerweise in einer im Wesentlichen kontinuierlichen Ausbeute von mindestens etwa 85% gebildet wird, bezogen auf die Menge der Verbindung mit mindestens einem halogenierbaren Amido- oder Imidostickstoffatom, die als Reaktant in dem Verfahren zugeführt wird.

**[0053]** Bei richtiger Durchführung können die erfindungsgemäßen Verfahren 1,3-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoine mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von mindestens etwa 200 µm und oft erheblich größer produzieren.

**[0054]** Wenn Brom in situ erzeugt werden soll, wird dies am besten durch Reaktion zwischen einem geeigneten Oxidationsmittel, vorzugsweise Chlor, und einer Bromquelle, wie wasserlöslichem Alkali- oder Erdalkalimetallbromid bewirkt.

**[0055]** Die erfindungsgemäßen Verfahren können auf verschiedene Weisen durchgeführt werden, wie im Chargenmodus, im Halbchargenmodus oder vorzugsweise im kontinuierlichen Modus. Es ist bei Durchführung der kontinuierlichen Verfahrensweisen erwünscht, den Betrieb so vorzusehen, dass die durchschnittliche Verweilzeit in den Bereich von 15 bis 100 Minuten und vorzugsweise in den Bereich von 30 bis 60 Minuten fällt. Wie bei allen hier gegebenen Zahlenbereichen sind Abweichungen hiervon möglich, wann immer dies als notwendig oder erwünscht angesehen wird, lediglich mit der Maßgabe, dass diese Abweichungen von der Effizienz und Wirksamkeit des Verfahrens nicht erheblich wegführen.

**[0056]** Ein wichtiges Merkmal dieser Erfindung ist die oben genannte gleichzeitige Zuführung der separaten Zuführungen. Es muss wieder betont werden, dass der Begriff "gleichzeitig" nicht bedeutet, dass die Zuführungen genau zum gleichen Zeitpunkt beginnen müssen oder dass sie genau zum gleichen Zeitpunkt stoppen müssen. Der Begriff wird stattdessen in dem Sinne verwendet, dass die vorgesehenen Zuführungen während im Wesentlichen des gesamten Reaktionszeitraums aufrechterhalten werden. Es sei auch darauf hingewiesen, dass, obwohl diese gleichzeitigen Zuführungen vorzugsweise kontinuierliche gleichzeitige Zuführungen sind, kleine Unterbrechungen in einer Zuführung akzeptabel sind, vorausgesetzt, dass die Dauer der Unterbrechung ausreichend klein ist, so dass keine wesentliche Unterbrechung der Reaktion herbeigeführt wird. Die Begriffe "gleichzeitig" und "kontinuierlich" sollen hier somit so verstanden werden, dass die eben genannten kleinen Abweichungen eingeschlossen sind. Fachleute werden natürlich bemüht sein, die gleichzeitigen Zuführungen mit so wenig Ungleichzeitigkeit wie möglich zu verwenden. Auf ähnliche Weise werden Fachleute natürlich danach streben, die kontinuierlichen Zuführungen mit so wenig Unterbrechungen wie unter den gegebenen Umständen möglich zu halten, unter denen das Verfahren durchgeführt wird. Weil die Reaktionsmischungen allgemein jedoch ohne wesentliche Änderung der Zusammensetzung tagelang stehen können, ist es möglich, ein nicht vollendetes Verfahren (unabhängig davon, ob es im Chargenmodus, im Halbchargenmodus oder im kontinuierlichen Modus durchgeführt wird) für lange Zeiträume zu unterbrechen, falls dies nötig werden sollte.

**[0057]** Ein weiteres sehr wichtiges Merkmal dieser Erfindung ist das Halten des korrekten pH-Werts in der wässrigen Reaktionsmischung über im Wesentlichen den gesamten Reaktionszeitraum. Es ist hier wiederum möglich, dass insbesondere am Anfang der Reaktion leichte Abweichungen des pH-Werts vorkommen. Solche Abweichungen liegen im Bereich dieser Erfindung, vorausgesetzt natürlich, dass infolge dieser Abweichungen keine wesentlichen nachteiligen Auswirkungen auftreten. Wie bereits erwähnt werden die erfindungsgemäßen Verfahren typischerweise bei einem pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 8,5 und vorzugsweise im Bereich von 6,5 bis 8,5 durchgeführt. Der pH-Wert wird für beste Ergebnisse jedoch bevorzugt im Bereich von 6,8 bis 7,2 gehalten.

**[0058]** Um den gewünschten pH-Wert in der wässrigen Reaktionsmischung aufrechtzuerhalten, spielen die

Zuführungen der Base und des Halogenierungsmittels eine wichtige Rolle. Das Halogen sollte insbesondere mit einer Rate zugeführt oder in situ erzeugt werden, die nicht ausreicht, um den pH-Wert unter das erwünschte Niveau zu senken (z. B. 5,5 oder vorzugsweise 6,5 oder am meisten bevorzugt 6,8). In anderen Worten sollte die Zuführung von Halogen oder die Erzeugung von Halogen in situ nicht so sein, dass der pH-Wert der Reaktionsmischung für irgendeinen wesentlichen Zeitraum unter etwa 5,5 herabgesetzt wird (die Acidität erhöht wird). Die Base sollte auf ähnliche Weise unabhängig davon, ob sie einzeln als wässrige Basenlösung oder gemischt mit Wasser und der N-halogenierbaren Verbindung zugeführt wird, mit einer Rate zugeführt werden, die nicht ausreicht, um den pH-Wert über das gewünschte Niveau zu erhöhen (z. B. 8,5 oder vorzugsweise 7,2). Die Zuführungen sollten somit geeignet koordiniert werden, um so den pH-Wert der Reaktionsmischung innerhalb der hier spezifizierten Bereiche zu halten.

**[0059]** In Bezug auf die pH-Wertsteuerung sollten außerdem einige weitere Punkte berücksichtigt werden. Es ist erstens vom wirtschaftlichen Standpunkt aus weniger erwünscht, bei niedrigem pH-Wert zu arbeiten (d. h. im Bereich von 5,5 bis 6,5), wenn es auch technisch machbar ist, weil in der Reaktionsmischung eine unnötig große Halogenmenge vorhanden ist. Es ist zudem möglich, dass unter diesen saureren Bedingungen gewisse Abstriche bei der Produktqualität gemacht werden müssen. Betriebsweisen, bei denen sich der pH-Wert für irgendeine signifikante Zeitdauer auf über etwa 8,5 bewegt, sind andererseits nicht erwünscht, weil die Löslichkeit des erwünschten Produkts in der wässrigen Reaktionsmischung allgemein bei solchen erhöhten pH-Wertbedingungen eher höher ist. Unter idealisierten Betriebsbedingungen, die sich bei Betriebsweisen im Anlagenmaßstab selten, wenn überhaupt, erreichen lassen, würde das Verfahren genau bei einem pH-Wert von 7,0 durchgeführt. In der Praxis gibt es unvermeidlicherweise jedoch Abweichungen von diesem Idealzustand. Bei der Feinabstimmung eines Betriebs, bei dem ein erfindungsgemäßes Verfahren verwendet wird, sollte man somit versuchen, mindestens während der meisten Reaktionszeit einen sehr geringen stöchiometrischen Überschuss der Halogenquelle relativ zu der N-halogenierbaren Verbindung bereitzustellen, um das Erreichen von vollständiger Halogenierung in dem gewünschten Grad zu gewährleisten. Wenn beispielsweise Monohalogenierung einer N-halogenierbaren Verbindung mit mehr als einem halogenierbaren Stickstoffatom erwünscht ist, ist es bevorzugt, in der Reaktionsmischung während im Wesentlichen der gesamten Zeit, in der die Zuführungen durchgeführt werden, etwas mehr als ein Äquivalent des Halogens relativ zu der N-halogenierbaren Verbindung aufrechtzuerhalten. Wenn Mehrfachhalogenierung einer N-halogenierbaren Verbindung mit mehr als einem halogenierbaren Stickstoffatom erwünscht ist, um Unterhalogenierung zu minimieren, sollte auf ähnliche Weise etwas mehr als die Anzahl der Äquivalente an Halogenatomen verwendet werden, die in die N-halogenierbaren Verbindung eingeführt werden sollen, und sollten während im Wesentlichen der gesamten Zeitdauer in der Reaktionsmischung aufrechterhalten werden, während der die Zuführungen durchgeführt werden.

**[0060]** Die Proportionen von Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel relativ zu der N-halogenierbaren Verbindungen sollten so sein, dass es im Bereich von 1,9 bis 2,1 Atome des Halogens pro zu halogenierendem halogenierbaren Amido- oder Imidostickstoffatom gibt. Im Fall der 5,5-Dikohlenwasserstoffhydantoine, wie 5,5-Dimethylhydantoin, sind die der Reaktionszone gleichzeitig zugeführten Proportionen so, dass es im Bereich von 3,8 bis 4,2 Halogenatomen pro Molekül des 5,5-Dialkylhydantoins gibt. Unter idealen Bedingungen wäre, wie bereits erwähnt, die Anzahl der Halogenatome pro zu halogenierenden Amido- oder Imidostickstoffatomen genau jene Menge, die erforderlich ist, um das gewünschte Produkt zu produzieren, ohne irgendeine Abweichung von der gewünschten Stöchiometrie. Die Tatsache, dass die genannten Bereiche unterhalb und oberhalb eines derartigen idealen Verhältnisses liegen, spiegelt einfach die Tatsache wieder, dass man unter echten Betriebsbedingungen im Großanlagenmaßstab etwas unterhalb oder etwas oberhalb des idealen Verhältnisses arbeiten kann, ohne dass es relativ zu den unter diesen Bedingungen erreichbaren optimalen Ergebnis irgendwelche wesentlichen schädlichen Effekte gibt. Es ist in dem möglichen Ausmaß bevorzugt, mit einem leichten Überschuss des Halogens relativ zu der N-halogenierbaren Verbindung in der Reaktionsmischung zu arbeiten (d. h. im Bereich von 2,0 bis 2,1 Halogenatomen pro halogenierbaren Amido- oder Imidostickstoffatom, das halogeniert werden soll), anstatt kontinuierlich im Bereich von 2,0 bis 1,9 zu arbeiten. Dies gewährleistet vollständige Halogenierung in dem gewünschten Maß ohne Verwendung eines Halogenüberschusses und entsprechenden Verlustes an Rohmaterialien.

**[0061]** Wenn somit Brom verwendet wird oder Brom in situ erzeugt wird und ein Produkt mit weißer Farbe gebildet wird, wie 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin, ist eine zweckmäßige Weise zur Überwachung der Bromzugaberate oder Bromerzeugungsrate die Zuführung oder Erzeugung des Broms mit einer solchen Rate, dass die Farbe der Reaktionsmischung hellgelb bis rötlichgelb ist. Das Aussehen einer Reaktionsmischung mit einer rötlichen Farbe würde anzeigen, dass eine zu große Brommenge vorhanden ist. Andere Wege zur Überwachung des vorhandenen Halogens können gewünschtenfalls verwendet werden, wie durch Verwendung von pH-Wertmessgeräten, chemischen pH-Indikatoren und/oder dergleichen. Die Halogenzuführung oder -er-

zeugung kann auch durch Kombinationen von beliebigen zwei oder mehr geeigneten Verfahren zur Bestimmung des pH-Werts überwacht werden, wie eine Kombination aus Farbbeobachtungen, wie bereits in diesem Absatz beschrieben wurde, und Verwendung von einem oder mehreren pH-Wertmessgeräten gleichzeitig oder sequentiell oder auf irgendeine andere geeignete Weise. Wenn eine Kombination aus zwei oder mehr Weisen zur Messung des pH-Werts verwendet wird und wenn zufällig abweichende pH-Wertmessungen resultieren, sollte man sich auf das Verfahren verlassen, von dem zuvor in der tatsächlichen Praxis bestimmt wurde, dass es die genauesten und reproduzierbarsten Ergebnisse ergab. Die Verwendung sorgfältig kalibrierter, im Handel erhältlicher pH-Wertmessgeräte ist derzeit vermutlich eine der zuverlässigsten Weisen zur Bestimmung des pH-Werts, es ist jedoch nicht vorgesehen, dass der Umfang dieser Erfindung auf die Verwendung von pH-Wertmessgeräten begrenzt ist.

**[0062]** Ein weiteres Merkmal dieser Erfindung ist, dass das gleichzeitige Zuführen der Komponenten ermöglicht, dass innerhalb des Reaktors eine wässrige Reaktionsmischung mit ausreichend niedriger Konzentration aufrechterhalten werden kann, so dass die Reaktion bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden kann (z. B. 40 bis etwa 90°C), ohne dass sich die meisten N-halogenierbaren Verbindungen oder die N-halogenierten Produkte davon wesentlich zersetzen, was natürlich von der thermischen Zersetzungstemperatur der speziellen verwendeten Verbindung abhängt. In deutlichem Gegensatz dazu ist es bisher als allgemein üblich angesehen worden, den Reaktor auf Temperaturen herunterzukühlen, die so niedrig wie etwa 5°C sind, um das Problem der Zersetzung infolge des Basenüberschusses in dem System zu lindern, dem das Halogen zugesetzt wird. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn im kontinuierlichen Modus gearbeitet wird, die Komponenten, aus denen die wässrige Reaktionsmischung zusammengesetzt ist, in Mengen zuzuführen, so dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der wässrigen Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Molen N-halogenierbarer Verbindung, die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt werden, im Bereich von 10 bis 100 Litern pro Mol pro Minute und vorzugsweise im Bereich von 30 bis 60 Litern pro Mol pro Minute liegt. Wenn auf ähnliche Weise im Chargenmodus gearbeitet wird, wobei die Zuführungen zu mindestens einem Reaktor erfolgen, bis das Volumen der Reaktionsmischung 50% des Gesamtvolumens des Reaktors/der Reaktoren erreicht, werden die Zuführungen zu der Reaktionsmischung so gehalten, dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Molen der N-halogenierbaren Verbindung, die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt werden, im Bereich von 10 bis 100 Litern pro Mol pro Minute und vorzugsweise im Bereich von 20 bis 80 Litern pro Mol pro Minute liegt. Wenn das Volumen der Reaktionsmischung 50% oder mehr des Gesamtvolumens des Reaktors/der Reaktoren beträgt, sind die Zuführungen zu der Reaktionsmischung dann so, dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Molen der N-halogenierbaren Verbindung, die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt werden, im Bereich von 30 bis 60 Litern pro Mol pro Minute liegt. Die N-halogenierbare Verbindung und das N-halogenierte Derivat davon sind, indem mit den genannten Verhältnissen in einem kontinuierlichen, Halbchargen- oder Chargenverfahren gearbeitet wird, bei im Wesentlichen neutralen pH-Wertbedingungen (z. B. 6,8 bis 7,2) für thermische Zersetzung aus der Reaktionswärme weniger anfällig.

**[0063]** Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren können die Reaktionstemperaturen innerhalb eines vernünftigen Bereichs variiert werden. Die Reaktionstemperatur liegt typischerweise im Bereich von 0 bis 90 °C, obwohl sich unter einigen Bedingungen unter besonderen Umständen Abweichungen von diesem Temperaturbereich als annehmbar erweisen. können. Oft erweisen sich Temperaturen im Bereich von 20 bis 80°C oder 90°C als effektiver. Allgemein bevorzugt sind jedoch Temperaturen im Bereich von 30 bis 70°C, da Reaktionen, die bei diesen Temperaturen durchgeführt werden, dazu neigen, Produkte in den höchsten Ausbeuten zu produzieren. Es ist am meisten bevorzugt, die Reaktion bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 60°C durchzuführen, insbesondere wenn ein Hydantoin, wie 5,5-Dimethylhydantoin, und Brom als Halogenquelle verwendet werden. Temperaturen im Bereich von 40 bis 60°C sind am meisten bevorzugt, weil Verfahren, die in diesem Bereich durchgeführt werden, Produkt mit großer Teilchengröße in hoher Ausbeute in raschen Reaktionsgeschwindigkeiten und auf kostengünstigste Weise produzieren. Wenn die N-Halogenierungsreaktion bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkts des zugeführten Halogens durchgeführt wird, ist es erwünscht, das Halogen der flüssigen Phase der wässrigen Reaktionsmischung unter der Oberfläche zuzuführen. Es ist in einem derartigen Fall besonders erwünscht, das Halogen mit einem Inertgas verdünnt zuzuführen.

**[0064]** Die erfindungsgemäßen wässrigen Reaktionsmischungen werden im Wesentlichen aus vier Typen von Komponenten gebildet, nämlich der N-halogenierbaren Verbindung, dem Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel, der anorganischen Base und Wasser. Obwohl die Minimierung der Anzahl der Komponenten in der wässrigen Reaktionsmischung bevorzugt ist, ist es möglich, diesen Mischungen eine oder mehrere zusätzliche Komponenten zuzufügen, natürlich mit der Maßgabe, dass diese andere(n) Komponente(n) keine wesentliche verschlechternde Wirkung auf die Reaktion oder Niederschlagsbildung herbeiführen. Obwohl es

üblicherweise nicht empfohlen wird, ist es beispielsweise möglich, der wässrigen Reaktionsmischung bestimmte organische Lösungsmittel zuzufügen, insbesondere wassermischbare organische Lösungsmittel. Derartige(s) organische(s) Lösungsmittel sollte(n) in Proportionen vorhanden sein, die nicht dazu führen, dass eine disproportional große Menge des gewünschten N-halogenierten Endprodukts in Lösung verbleibt, es sei denn, dass das Lösungsmittel anschließend entfernt wird, beispielsweise durch Destillation. Mindestens eine potentiell vorteilhafte Anwendung eines organischen Lösungsmittels beinhaltet die periodische Zugabe von einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln in den Zuführungen zu der Reaktionszone des im kontinuierlichen Modus betriebenen Verfahrens, um Verkrustungen von Niederschlag, die sich in der Reaktionszone aufgebaut haben können, zu lösen oder zu vertreiben. Wenn in die wässrige Reaktionsmischung ein organisches Lösungsmittel eingeschlossen werden soll, sollte in der üblichen Situation das Lösungsmittel nicht Brom oder Chlor verbrauchen und außerdem die vorgesehene N-Halogenierungsreaktion nicht nachteilig beeinflussen. Das Lösungsmittel sollte auch nicht mit dem vorgesehenen N-Halogenierungsprodukt reagieren, sollte die in situ-Erzeugung von Brom (falls dies verwendet wird) nicht stören und sollte nicht zur Bildung eines nicht arbeitsfähigen oder übermäßig pastenartigen oder klebrigen Niederschlags führen oder allgemein irgendeinen anderen wesentlichen nachteiligen Effekt auf die Durchführung oder weitere Durchführung des Verfahrens haben. Einige Beispiele für organische Lösungsmittel, die für die Verwendung in Frage kommen, sind N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, ein oder mehrere C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkanole, Tetrahydrofuran oder andere gesättigte Ether oder dergleichen. Wenn nicht anders erwähnt, schließt daher der Begriff "wässrige Reaktionsmischung" so, wie er irgendwo in diesem Dokument einschließend der Ansprüche verwendet wird, die Anwesenheit von einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln nicht aus, vorausgesetzt, dass durch die Anwesenheit dieser Lösungsmittel in der Menge, die relativ zu der Gesamtmenge der Gesamtreaktionsmischung vorhanden ist, kein wesentlicher nachteiliger Effekt auf die Reaktion oder Niederschlagsbildung oder Produktcharakteristika herbeigeführt wird.

**[0065]** Die Komponenten der Reaktionsmischung sollten in ausreichendem Maße bewegt werden, um lokalisierte Konzentrationen von entweder Halogen oder Base zu vermeiden. Beim Arbeiten im Labormaßstab haben sich somit beispielsweise Rührgeschwindigkeiten im Bereich von 300 bis 600 UpM als erwünscht erwiesen, um in dem Reaktionsgefäß gutes Mischen zu erreichen. Bei Betriebsweisen im Anlagenmaßstab wird so die Verwendung eines kontinuierlich gerührten Reaktors empfohlen.

**[0066]** Ein anderes Merkmal dieser Erfindung ist die Tatsache, dass die Verfahren adiabatisch ohne wesentliche Herabsetzung des Reaktordurchsatzes durchgeführt werden können. Selbst wenn das Verfahren durchgeführt wird, ohne der Reaktionsmischung Wärmeenergie zuzuführen und ohne auf Kühlung oder die Verwendung eines fließenden flüssigen Wärmeübertragungsmittels oder andere Weisen der Kühlung zurückgreifen zu müssen (außer der möglichen, nicht unterstützten Wärmeübertragung durch die Reaktorwände an die umgebende Atmosphäre), kann die Aufheizung durch die exotherme Reaktion leicht kontrolliert werden, ohne die Zuführungsraten deutlich zu reduzieren. Diese Kontrolle kann erreicht werden, indem eine verdünnte wässrige Reaktionsmischung aufrechterhalten wird, z. B. durch Betreiben eines kontinuierlichen, Halbchargen- oder Chargenverfahrens unter Verwendung der hier beschriebenen Volumenverhältnisse der Reaktionsmischung zu Molen an N-halogenierbarer Verbindung, die pro Minute zugeführt werden. Trotz derartiger Verdünnung können die Reaktion und Niederschlagsbildung dennoch unter diesen adiabatischen Bedingungen rasch voranschreiten.

**[0067]** Obwohl der adiabatische Betrieb bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist, insbesondere im kontinuierlichen Modus, ist es bevorzugt, einen Fluss an Kühlwasser oder anderer Wärmetauscherflüssigkeit für den indirekten Wärmetausch mit den Reaktorinhalten zu verwenden, um das Halten von Temperaturbedingungen im stationären Zustand in der Reaktionsmischung zu gewährleisten. Die erfindungsgemäßen Verfahren können gewünschtenfalls jedoch unter Kühlung durchgeführt werden.

**[0068]** Es ist aus dem Vorhergehenden ersichtlich, dass diese Erfindung eine Beziehung innerhalb der kontrollierbaren Reaktionsvariablen beinhaltet, die zur Produktion hochwertiger Produkte in hoher Ausbeute in schnellen Reaktionen führt. Diese Erfindung beinhaltet somit unter anderem gleichzeitige Zuführungen der Reaktionskomponenten mit spezieller Kontrolle des pH-Werts mittels der Zuführungsraten. In bevorzugten Ausführungsformen ermöglicht Einstellung und Kontrolle der Temperatur rasche Produktbildung in hoher Ausbeute und mit großer Teilchengröße. Die Nutzung von Reaktionsmischungen unter hochverdünnten Bedingungen trägt in bevorzugten Ausführungsformen auch wesentlich zu hohen Ausbeuten bei und ermöglicht größere Flexibilität bei den Betriebstemperaturen. Die rasche Niederschlagsbildung unter Bedingungen im stationären Zustand ermöglicht zudem die Verwendung kurzer Verweilzeiten in kontinuierlichen Betriebsweisen und trägt so wesentlich zu verbessertem Durchsatz der Anlage bei.

**[0069]** Wie aus den folgenden Beispielen ersichtlich ist, ermöglicht diese Erfindung die Bereitstellung von 1,3-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoinen mit großen durchschnittlichen Teilchengrößen. Es ist beispielsweise nun durch Verwendung dieser Erfindung möglich, 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantointeilchenfeststoffe mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von mindestens etwa 175 µm zu produzieren. In der Tat sind durch Verwendung der vorliegenden Verfahrenstechnologie 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantointeilchenfeststoffe mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von mehr als 200, 300 oder sogar so viel wie mehr als 500 µm erhalten worden. Soweit bekannt ist, ist bisher noch kein 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 175 µm oder größer hergestellt worden, obwohl einige Hydantoinverbindungen hergestellt werden konnten, die aus großen Teilchen bestehen. Die nach erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten 1,3-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoine sind zudem frei von Spuren von Organohalogenidlösungsmittelrückständen, da diese Produkte in Abwesenheit von jeglichem halogenierten organischen Lösungsmittel wie Methylchlorid gebildet worden sind.

**[0070]** Weil diese Erfindung die direkte Herstellung von 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoinreaktionsprodukten ermöglicht, bei denen die gewonnenen 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantointeilchenfeststoffe eine durchschnittliche Teilchengröße von mindestens 175 µm haben, werden mehrere sehr wesentliche technische Fortschritte möglich. Es ist beispielsweise gefunden worden, dass 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantointeilchenfeststoffe mit durchschnittlichen Teilchengröße von mehr als 175 µm

- a) weitaus leichter zu handhaben sind, weil sie viel weniger zu Staubbildung neigen;
- b) deutlich bessere Fließeigenschaften durch Leitungen und Rohrleitungen und aus Trichtern haben;
- c) ohne Verwendung eines Bindemittels und ohne zu zerbrechen zu formhaltigen Tabletten druckverdichtet werden können, während Proben von im Handel erhältlichen 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantointeilchenfeststoffen aus mehreren verschiedenen Quellen nicht auf die gleiche Weise in Tabletten überführt werden konnten, ohne zu zerbrechen.

**[0071]** Die folgenden Beispiele werden zur Veranschaulichung der Durchführung dieser Erfindung und der dadurch ermöglichten Vorteile gegeben. Diese Beispiele sollen nicht einschränkend sein und sollen nicht als den Schutzzumfang dieser Erfindung auf die speziellen hier beschriebenen Verfahrensschritte oder Bedingungen einschränkend angesehen werden. In jedem Versuch der Beispiele 1 bis 10 und in Beispiel 13 wurde der pH-Wert durch Verwendung eines pH-Messgeräts überwacht, und Brom wurde mit einem computergesteuerten Cole-Parmer Masterflex-Antrieb und Easy-Load® Pumpkopf zugeführt. Bei der Durchführung der kontinuierlichen Betriebsweisen der Beispiele 9 und 10 wurde die resultierende Reaktionsaufschlammung manuell und zwischendurch portionsweise aus dem unteren Bereich des Reaktors aufgefangen. Jede Fraktion wurde in einem 500 ml Kolben aufgefangen.

#### Beispiel 1

**[0072]** 235 g NaOH (5,85 Mol) wurden in 1800 g Wasser gelöst, und der NaOH-Lösung wurden 375 g 5,5-Dimethylhydantoin (2,83 Mol) zugegeben. In dem Bromreservoir befanden sich 935 g Br<sub>2</sub> (5,85 Mol). Ein ummantelter 1 L-Kolben, dem das Br<sub>2</sub> und die 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung zugeführt wurden, wurde mit einem Kühlbad auf 25°C gehalten. Die 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung wurde simultan mit, jedoch getrennt von Br<sub>2</sub> dem Reaktionskolben co-zugeführt. Die Zufuhr der 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung wurde kurz vor (z. B. 3-4 Minuten) der Initiierung der Br<sub>2</sub>-Zuführung initiiert. Die Zuführungsrate der 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung betrug 10 ml/Minute, und die Zuführungsrate von Br<sub>2</sub> betrug 1,60 bis 1,70 ml/Minute. Die Reaktionsmischung wurde mit einem mechanischen Rührer mit einer Geschwindigkeit von 350 bis 400 UpM gerührt. Der pH-Wert lag während der Reaktion im Bereich von 7,4 bis 7,9. Die Aufschlammung, die sich während des Voranschreitens der Reaktion bildete, wurde mit einer solchen Rate aufgefangen, dass der Pegel der Lösung in dem Reaktionskolben konstant blieb. Durch den unteren Bereich des Reaktionskolbens wurden in einer durchschnittlichen Zeit von 30 Minuten pro Fraktion 500 ml Fraktionen des Produkts aufgefangen. Als die Zuführung der 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung abgeschlossen war, verblieben 86 g Br<sub>2</sub> (0,54 Mol) in dem Bromreservoir.

**[0073]** Jede Produktfraktion wurde filtriert und mit drei 500 ml-Portionen Wasser gewaschen, und der Feststoff wurde dann unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Die isolierte Ausbeute an 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin betrug 673 g, eine Ausbeute von 80%, bezogen auf 5,5-Dimethylhydantoin, oder eine Ausbeute von 89%, bezogen auf Br<sub>2</sub>. Der aktive Bromgehalt betrug mindestens 99%, bestimmt mittels indometrischer Titration.

## Beispiel 2

**[0074]** 44 g NaOH (1,1 Mol) wurden in 338 g Wasser gelöst, und der NaOH-Lösung wurden 70,4 g 5,5-Dimethylhydantoin (0,55 Mol) zugegeben. In dem Bromreservoir befanden sich 175,1 g Br<sub>2</sub> (1,1 Mol). Der Reaktionskolben, dem das Br<sub>2</sub> und die 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung zugeführt wurden, wurde mit einem Heizbad auf 35°C gehalten. Der Reaktionskolben wurde mit etwa 200 ml Restmenge (238 g) eines 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoinfiltrats (Mutterlauge) gefüllt. Die 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung wurde simultan mit, jedoch getrennt von Br<sub>2</sub> dem Reaktionskolben co-zugeführt. Die Reaktionsmischung wurde mit einem mechanischen Rührer mit einer Geschwindigkeit von 400 UpM gerührt. Der pH-Wert lag während der Reaktion im Bereich von 6,9 bis 8,2. Die Reaktionstemperatur stabilisierte sich während der Zugabezeit von einer halben Stunde auf 37°C. Als die Zugabe der Reagentien beendet war, wurde die orange Aufschlämmung bei 35°C filtriert und mit 650 ml Wasser gewaschen. Der resultierende weiße Feststoff wurde über Nacht unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Die isolierte Ausbeute an 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin betrug 147,6 g, eine Ausbeute von 94%, und der aktive Bromgehalt des 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin betrug 55,1 Gew.-% (98,6% des theoretischen Werts), bestimmt durch iodometrische Titration.

## Beispiel 3

**[0075]** 44 g NaOH (1,1 Mol) wurden in 338 g Wasser gelöst, und der NaOH-Lösung wurden 70,4 g 5,5-Dimethylhydantoin (0,55 Mol) zugegeben. In dem Bromreservoir befanden sich 172,0 g Br<sub>2</sub> (1,07 Mol). Der Reaktionskolben, dem das Br<sub>2</sub> und die 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung zugeführt wurden, wurde mit einem Heizbad auf 67°C gehalten. Der Reaktionskolben wurde mit etwa 200 ml Restmenge (238 g) eines 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoinfiltrats (Mutterlauge) gefüllt. Die 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung wurde simultan mit, jedoch getrennt von Br<sub>2</sub> dem Reaktionskolben co-zugeführt. Das Brom wurde mit Stickstoff verdünnt und dem Reaktionskolben unter der Oberfläche der Lösung zugeführt. Die Reaktionsmischung wurde mit einem mechanischen Rührer mit einer Rate von 400 UpM gerührt, wobei der pH-Wert während der Reaktion im Bereich von 6,7 bis 7,1 betrug. Während der Zugabezeit von 0,5 Stunden stabilisierte sich die Reaktionstemperatur auf 67°C. Als die Zugabe der Reagentien abgeschlossen war, wurde die orange Aufschlämmung aus dem Reaktionskolben in ein Becherglas abgezogen und langsam abkühlen gelassen. Die Aufschlämmung wurde bei etwa 45°C filtriert und mit zwei 500 ml Portionen Wasser gewaschen. Der resultierende weiße Feststoff wurde über Nacht unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Die isolierte Ausbeute an 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin betrug 130,5 g, eine Ausbeute von etwa 83%, bezogen auf 5,5-Dimethylhydantoin, oder eine Ausbeute von etwa 85%, bezogen auf Br<sub>2</sub>. Der aktive Bromgehalt des 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin beträgt 55,9 Gew.-% (100 % des theoretischen Werts), bestimmt durch iodometrische Titration. Teilchengrößen-daten des bei dieser Betriebsweise gebildeten 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoinprodukts, die auf einer repräsentativen getrockneten Probe des Produkts basieren, sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Teilchengrößenkategorie	Teilchengröße des Produkts
Mittelwert	237,5 µm
10 % sind größer als	371,6 µm
25% sind größer als	309,8 µm
50% sind größer als	239,1 µm
75% sind größer als	165,6 µm
90% sind größer als	99,81 µm
Bereich	0,040-541,9 µm

## Beispiel 4

**[0076]** 354 Gramm NaOH (8,85 Mol) wurden in 2700 g Wasser gelöst. 562 g 5,5-Dimethylhydantoin (4,386 Mol) wurden der NaOH-Lösung zugegeben. Der Reaktionskolben wurde mit etwa 500 ml Restmenge eines



1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoinfiltrats (Mutterlauge) gefüllt. Die 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung wurde dem ummantelten Reaktionskolben simultan mit, jedoch getrennt von  $\text{Br}_2$  co-zugeführt, es wurde weder geheizt noch gekühlt. Die Zuführungsrate der 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung betrug 10 ml/Minute, und die Zuführungsrate des  $\text{Br}_2$  betrug anfangs 1,70 ml/Minute, wurde später jedoch auf 1,68 ml/Minute eingestellt, um den pH-Wert der Reaktionsmischung auf etwa 7,0 zu halten. Die Reaktionsmischung wurde mit einem mechanischen Rührer mit einer Geschwindigkeit von 400 UpM gerührt. Die Reaktionstemperatur wurde auf etwa 42°C stabilisiert. Die Aufschlammung, die sich während des Voranschreitens der Reaktion bildete, wurde mit einer solchen Rate aufgefangen, dass der Pegel der Lösung in dem Reaktionskolben konstant blieb. Durch den unteren Bereich des Reaktionskolbens wurden in einer durchschnittlichen Zeit von 30 Minuten pro Fraktion acht 500 ml Fraktionen des Produkts aufgefangen. Während der Reaktion wurden insgesamt 1374,5 g  $\text{Br}_2$  (8,59 Mol) zugegeben.

**[0077]** Jede Produktfraktion wurde filtriert und mit einer 500 ml Portion Wasser gewaschen, die Feststoffe wurden danach über Nacht bei 50°C in einem Vakuumofen getrocknet. Die gesamte isolierte Ausbeute an 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin betrug 1152 g, eine Ausbeute von 92%, bezogen auf 5,5-Dimethylhydantoin, oder eine Ausbeute von etwa 94%, bezogen auf  $\text{Br}_2$ . Der aktive Bromgehalt des 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin lag im Bereich von 55,4 Gew.-% bis 55,7 Gew.-% (99,1% bis 99,7% des theoretischen Werts), bestimmt durch iodometrische Titration. Die durchschnittliche Teilchengröße des 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin betrug mehr als 150 µm.

#### Beispiel 5

**[0078]** 89 g NaOH (2,2 Mol) wurden in 676 g Wasser gelöst, und der NaOH-Lösung wurden 141 g 5,5-Dimethylhydantoin (1,1 Mol) zugegeben. In dem Bromreservoir befanden sich 350 g  $\text{Br}_2$  (2,2 Mol). Der Reaktionskolben, dem das  $\text{Br}_2$  und die 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung zugeführt wurden, wurde mit einem Heizbad auf 67°C gehalten. Der Reaktionskolben wurde mit etwa 400 ml Restmenge (483g) eines 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoinfiltrats (Mutterlauge) gefüllt. Die 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung wurde simultan mit, jedoch getrennt von  $\text{Br}_2$  dem Reaktionskolben co-zugeführt. Die Reaktionsmischung wurde mit einem mechanischen Rührer mit einer Geschwindigkeit von 400 UpM gerührt. Der pH-Wert lag während der Reaktion im Bereich von 6,8 bis 7,1. Die Reaktionstemperatur stabilisierte sich während der Zugabezeit von 66 Minuten auf 67°C. Als die Zugabe der Reagentien beendet war, wurde die orange Aufschlammung bei 43°C filtriert und mit 1000 ml (2 × 500 ml) Wasser gewaschen. Der resultierende weiße Feststoff wurde über Nacht unter einem Stickstoffstrom getrocknet. 307,3 Gramm  $\text{Br}_2$  (1,92 Mol) waren dem Reaktionskolben zugeführt worden. Die isolierte Ausbeute an 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin betrug 212,5 g, eine Ausbeute von 77%, bezogen auf  $\text{Br}_2$ , und 68%, bezogen auf 5,5-Dimethylhydantoin; der aktive Bromgehalt des 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin betrug 55,9 Gew.-% (100% des theoretischen Werts), bestimmt durch iodometrische Titration.

#### Beispiel 6

**[0079]** 88 g NaOH (2,2 Mol) wurden in 338 g Wasser gelöst, und der NaOH-Lösung wurden 140,8 g 5,5-Dimethylhydantoin (1,1 Mol) zugegeben. In dem Bromreservoir befanden sich 352 g  $\text{Br}_2$  (2,2 Mol). Der Reaktionskolben, dem das  $\text{Br}_2$  und die 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung zugeführt wurden, wurde mit einem Heizbad auf 69°C gehalten. Der Reaktionskolben wurde mit etwa 200 ml Restmenge (240 g) eines 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoinfiltrats (Mutterlauge) gefüllt. Die 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung wurde dem Reaktionskolben simultan mit, jedoch getrennt von  $\text{Br}_2$  co-zugeführt. Die Reaktionsmischung wurde mit einem mechanischen Rührer mit einer Geschwindigkeit von 400 UpM gerührt. Der pH-Wert lag während der Reaktion im Bereich von 6,8 bis 7,0. Die Reaktionstemperatur stabilisierte sich während der Zugabezeit von 39 Minuten auf 68 bis 69°C. Als die Zugabe der Reagentien beendet war, wurde die orange Aufschlammung bei 40°C filtriert und mit 500 ml Wasser gewaschen. Der resultierende weiße Feststoff wurde über Nacht unter einem Stickstoffstrom getrocknet. 285,5 Gramm  $\text{Br}_2$  (1,78 Mol) waren dem Reaktionskolben zugeführt worden. Die isolierte Ausbeute an 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin betrug 186,8 g, eine Ausbeute von 73%, bezogen auf  $\text{Br}_2$ , und 60%, bezogen auf 5,5-Dimethylhydantoin; der aktive Bromgehalt des 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin betrug 53,4 Gew.-% (96% des theoretischen Werts), bestimmt durch iodometrische Titration.

**[0080]** Tabelle 2 fasst die Teilchengrößedaten für die Produkte der Beispiele 5 und 6 zusammen.

Tabelle 2

Teilchengrößenkategorie	Teilchengröße des Produkts – Beispiel 5	Teilchengröße des Produkts – Beispiel 6
Mittelwert	210,4 $\mu\text{m}$	293,6 $\mu\text{m}$
10 % sind größer als	381,7 $\mu\text{m}$	451,2 $\mu\text{m}$
25 % sind größer als	298,3 $\mu\text{m}$	349,6 $\mu\text{m}$
50 % sind größer als	196,8 $\mu\text{m}$	256,3 $\mu\text{m}$
75 % sind größer als	115,3 $\mu\text{m}$	174,9 $\mu\text{m}$
90 % sind größer als	56,86 $\mu\text{m}$	110,6 $\mu\text{m}$
Bereich	0,040-594,9 $\mu\text{m}$	0,040 - > 2000 $\mu\text{m}$

Beispiel 7

**[0081]** 44,2 g NaOH (1,1 Mol) wurden in 338 g Wasser gelöst, und der NaOH-Lösung wurden 70,4 g 5,5-Dimethylhydantoin (0,55 Mol) zugegeben. In dem Bromreservoir befanden sich 173 g  $\text{Br}_2$  (1,08 Mol). Der Reaktionskolben, dem das  $\text{Br}_2$  und die 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung zugeführt wurden, wurde mit einem Heizbad auf 57°C gehalten. Der Reaktionskolben wurde mit etwa 200 ml Restmenge (244 g) eines 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoinfiltrats (Mutterlauge) gefüllt. Die 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung wurde simultan mit, jedoch getrennt von  $\text{Br}_2$  dem Reaktionskolben co-zugeführt. Die Reaktionsmischung wurde mit einem mechanischen Rührer mit einer Geschwindigkeit von 400 UpM gerührt. Der pH-Wert lag während der Reaktion im Bereich von 6,8 bis 7,2. Das Halten des gewünschten pH-Werts wurde durch Einstellung der Bromzuführungsrate bewirkt. Die Reaktionstemperatur stabilisierte sich während der Zugabezeit von 33 Minuten auf 57°C. Als die Zugabe der Reagentien beendet war, wurde die orange Aufschlämmung bei 38°C filtriert und mit 500 ml Wasser gewaschen. Der resultierende weiße Feststoff wurde über Nacht unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Die isolierte Ausbeute an 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin betrug 139,8 g, eine Ausbeute von 91%, bezogen auf  $\text{Br}_2$ , und 89%, bezogen auf 5,5-Dimethylhydantoin; der aktive Bromgehalt des 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin betrug 55,7 Gew.-% (99,7% des theoretischen Werts), bestimmt durch iodometrische Titration.

Beispiel 8

**[0082]** 44,2 g NaOH (1,1 Mol) wurden in 338 g Wasser gelöst, und der NaOH-Lösung wurden 70,3 g 5,5-Dimethylhydantoin (0,55 Mol) zugegeben. In dem Bromreservoir befanden sich 172,5 g  $\text{Br}_2$  (1,08 Mol). Der Reaktionskolben, dem das  $\text{Br}_2$  und die 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung zugeführt wurden, wurde mit einem Heizbad auf 48°C gehalten. Der Reaktionskolben wurde mit etwa 200 ml Restmenge eines 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoinfiltrats (Mutterlauge) gefüllt. Die 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung wurde dem Reaktionskolben simultan mit, jedoch getrennt von  $\text{Br}_2$  co-zugeführt. Die Reaktionsmischung wurde mit einem mechanischen Rührer mit einer Geschwindigkeit von 400 UpM gerührt. Der pH-Wert lag während der Reaktion im Bereich von 6,8 bis 7,2. Das Halten des gewünschten pH-Werts wurde durch Einstellung der Bromzuführungsrate bewirkt. Die Reaktionstemperatur stabilisierte sich während der Zugabezeit von 34 Minuten auf 48°C. Als die Zugabe der Reagentien beendet war, wurde die orange Aufschlämmung bei 38°C filtriert und mit 500 ml Wasser gewaschen. Der resultierende weiße Feststoff wurde über Nacht unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Die isolierte Ausbeute an 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin betrug 144,8 g, eine Ausbeute von 94%, bezogen auf  $\text{Br}_2$ , und 92%, bezogen auf 5,5-Dimethylhydantoin; der aktive Bromgehalt des 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin betrug 55,0 Gew.-% (98,4% des theoretischen Werts), bestimmt durch iodometrische Titration.

**[0083]** Die Teilchengrößedaten für die Produkte der Beispiele 7 und 8 sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

Teilchengrößenkategorie	Teilchengröße des Produkts – Beispiel 7	Teilchengröße des Produkts – Beispiel 8
Mittelwert	231,2 $\mu\text{m}$	178,4 $\mu\text{m}$
10 % sind größer als	338,3 $\mu\text{m}$	281,1 $\mu\text{m}$
25 % sind größer als	285,0 $\mu\text{m}$	230,9 $\mu\text{m}$
50 % sind größer als	228,8 $\mu\text{m}$	175,7 $\mu\text{m}$
75 % sind größer als	177,8 $\mu\text{m}$	125,0 $\mu\text{m}$
90 % sind größer als	133,0 $\mu\text{m}$	79,14 $\mu\text{m}$
Bereich	0,040-493,6 $\mu\text{m}$	0,040-409,6 $\mu\text{m}$

Beispiel 9

**[0084]** Das Verfahren dieses Beispiels wurde auf kontinuierliche Weise durchgeführt. Die Zuführungslösung von 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH wurde gebildet, indem einer 9 Gew.-% NaOH-Lösung 5,5-Dimethylhydantoin zugegeben wurde, so dass die 5,5-Dimethylhydantoinkonzentration etwa 1,1 M betrug. Die 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung wurde dem Reaktionskolben simultan mit, jedoch getrennt von  $\text{Br}_2$  co-zugeführt. Der Kolben wurde in einem Heizbad aufgehängt. Die Reaktionsmischung wurde mit einem mechanischen Rührer mit einer Geschwindigkeit von 500 UpM gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf einem pH-Wert von etwa  $7,0 \pm 0,2$  gehalten, und die Reaktionstemperatur wurde auf  $55^\circ\text{C}$  gehalten. In einer durchschnittlichen Zeit von 30 Minuten pro Fraktion wurden zehn Produktfraktionen aufgefangen. Die isolierte Ausbeute des 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoins betrug 90%, bezogen auf 5,5-Dimethylhydantoin, und 92%, bezogen auf zugesetztes  $\text{Br}_2$ . Die Reinheit des 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoins, eines weißen kristallinen Produkts, betrug 99,8%, bezogen auf den theoretischen Bromgehalt. Fraktionen 5 bis 10 stehen für die Teilchengröße des Produkts, wie es unter Betriebsbedingungen im stationären Zustand gebildet wurde. Tabelle 4 fasst die durchschnittlichen Teilchengrößedaten und Teilchengrößenverteilungsdaten von Fraktionen 5 bis 10 zusammen, basierend auf Proben von jeder derartigen Fraktion, die während des Betriebs des kontinuierlichen Verfahrens im stationären Zustand genommen wurden. Die Bestimmungen zeigten, dass eine bimodale Verteilung des Produkts produziert worden war. Die gesamte durchschnittliche Teilchengröße des Produkts betrug 512,3  $\mu\text{m}$ .

Tabelle 4

Teilchengröße	Fraktion 5	Fraktion 6	Fraktion 7	Fraktion 8	Fraktionen 9+10
Mittelwert	371,7 µm	445,6 µm	535,5 µm	560,3 µm	545,9 µm
10 % sind größer als	530,7 µm	626,0 µm	724,7 µm	805,0 µm	952,1 µm
25 % sind größer als	462,2 µm	550,9 µm	643,3 µm	729,3 µm	833,4 µm
50 % sind größer als	386,0 µm	474,5 µm	559,7 µm	641,8 µm	676,7 µm
75 % sind größer als	256,8 µm	369,6 µm	447,8 µm	436,1 µm	149,6 µm
90 % sind größer als	94,76 µm	134,4 µm	150,3 µm	94,5 µm	76,02 µm
Bereich	0,791-786,9 µm; 1255-1512 µm	4,241-786,9 µm; 1143-1255 µm	3,519-863,9 µm; 1143-1512 µm	3,519-8,639 µm; 1143-1512 µm	0,721-409,6 µm; 493,6-1255 µm

Beispiel 10

**[0085]** Ein weiteres kontinuierliches Verfahren wurde auf ähnliche Weise wie in Beispiel 9 durchgeführt. Die Zuführungslösung wurde gebildet, indem 355 g (8,87 Mol) in 3550 g Wasser gelöst wurden. Hierzu wurden 560 g (4,37 Mol) 5,5-Dimethylhydantoin gegeben. Die gleichzeitigen Zuführungen wurden eingestellt, um den pH-Wert der wässrigen Reaktionsmischung auf  $7,0 \pm 0,2$  zu halten. Die Temperatur wurde auf 55°C gehalten. Die Gesamtmenge des zugeführten Broms ( $\text{Br}_2$ ) betrug 1359,4 g (8,50 Mol). Wie in Beispiel 9 wurden zehn Fraktionen der Reaktionsmischung aufgefangen. Bei dieser Betriebsweise wurden die Zugaberaten jedoch so eingestellt, dass die durchschnittliche Verweilzeit ungefähr eine Stunde pro Fraktion betrug. Die gesamte isolierte Ausbeute des 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin betrug 88%, bezogen auf 5,5-Dimethylhydantoin, und 90%, bezogen auf zugesetztes Brom. Ein 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoinprodukt wurde als weißer kristalliner Feststoff erhalten. Tabelle 5 fasst die durchschnittlichen Teilchengrößedaten und Produktverteilungsdaten des in dieser Reaktion gebildeten Produkts zusammen. Fraktionen 5 bis 10 stehen für die Teilchengröße des Produkts, wie es unter Betriebsbedingungen im stationären Zustand gebildet wurde. Wie in Beispiel 9 war das gebildete Produkt bimodal. In Tabelle 5 bedeutet "n.d.", dass die Teilchengrößenbestimmung für die Fraktion mit größerer Teilchengröße nicht bestimmt wurde; das verwendete Instrument konnte Teilchen mit einer Teilchengröße von mehr als 2000 µm nicht messen. Die gesamte durchschnittliche Teilchengröße des Produkts betrug mindestens 455,5 µm.

Tabelle 5

Teilchen- größe	Fraktion 5	Fraktion 6	Fraktion 7	Fraktion 8	Fraktionen 9+10
Mittelwert	421,2 µm	478,6 µm	494,0 µm	536,6 µm	631,9 µm
10 % sind größer als	606,5 µm	699,1 µm	781,7 µm	1063 µm	1438 µm
25 % sind größer als	532,1 µm	623,4 µm	681,5 µm	813,9 µm	995,7 µm
50 % sind größer als	452,3 µm	535,0 µm	548,5 µm	546,7 µm	522,8 µm
75 % sind größer als	340,0 µm	372,2 µm	176,6 µm	150,3 µm	160,7 µm
90 % sind größer als	140,8 µm	112,8 µm	68,94 µm	72,93 µm	81,68 µm
Bereich	2,423-786,9 µm; n.d.	2,423-863,9 µm; n.d.	1,520-863,9 µm; 1255- 1512 µm	0,04-2000 µm; n.d.	0,04->2000µm; n.d.

## Beispiel 11

**[0086]** Proben von im Handel erhältlichen N,N'-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoinen wurden erhalten und Standard-Testverfahren unterzogen, um mit dem Coulter® LS-Teilchenanalysegerät ihre durchschnittliche Teilchengröße zu bestimmen. Tabelle 6 fasst die Ergebnisse dieser durchschnittlichen Teilchengrößebestimmungen zusammen und beschreibt auch die Daten, die auf die gleiche Weise mit einer repräsentativen Probe des erfindungsgemäßen 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoinprodukts erhalten wurde, das in Beispiel 4 produziert wurde. Tabelle 7 fasst die Teilchengrößenverteilungsdaten der im Handel erhältlichen 1,3-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoinen zusammen. In Tabelle 7 werden die folgenden Abkürzungen verwendet: DCDMH ist 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin; BCDMH ist N,N'-Bromchlor-5,5-dimethylhydantoin, und DBDMH ist 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin.

Tabelle 6

N,N'-dichlor-5,5-dimethylhydantoin	Quelle	durchschnittliche Teilchengröße
1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin	Aldrich Chemical Co.	108,1 µm
N,N'-Bromchlor-5,5-dimethylhydantoin	Aldrich Chemical Co.	323,8 µm
1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin	Aldrich Chemical Co.	162,1 µm
1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin	Albemarle Corporation	64,5 µm
1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin	Great Lakes Chemical Corporation	45,2 µm
1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin	das vorliegende Verfahren	293,6 µm

Tabelle 7

Teilchengröße	DCDMH-, Aldrich	BCDMH-, Aldrich	DBDMH-, Aldrich	DBDMH-, Albemarle	DBDMH-, Great Lakes
Mittelwert	108,1 µm	323,8 µm	162,1 µm	64,59 µm	45,23 µm
10 % sind größer als	195,3 µm	877,9 µm	359,2 µm	162,7 µm	78,76 µm
25 % sind größer als	134,4 µm	409,9 µm	177,6 µm	90,12 µm	49,76 µm
50 % sind größer als	80,07 µm	173,9 µm	86,03 µm	39,21 µm	34,68 µm
75 % sind größer als	45,99 µm	65,39 µm	47,37 µm	26,85 µm	23,25 µm
90 % sind größer als	27,19 µm	29,35 µm	27,67 µm	17,91 µm	13,90 µm
Bereich	0,04 - > 2000 µm	0,04 – > 2000 µm	0,04 – > 2000 µm	0,04-309,6 µm	0,04-409,6 µm

Beispiel 12

**[0087]** Die Farbcharakteristika der Proben der bromhaltigen N,N'-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoine, die in Beispiel 6 genannt sind, wurden mit dem Hunter Lab Color Quest Modell 450 Instrument bestimmt. Dieser Test bestimmt den Gelbheitsindex des Pulvers unter Verwendung des genannten Instruments, das zur Verwendung gemäß dem ASTM Test mit der Bezeichnung E 313-96 "Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates" zugelassen ist. Zu dem Instrument gehört eine Station zur Aufnahme eines Tiegels, der mit dem Pulver gefüllt ist, das auf seine Farbcharakteristika ge-

testet werden soll, und ein Paar Lichtquellen, die über dem Tiegel angeordnet sind. Eine erste derartige Lichtquelle wird direkt oberhalb der Oberfläche des Tiegels und seines Inhalts beabstandet und positioniert, um so einen Lichtstrahl in einem Winkel von 90° relativ zu der horizontalen oberen Oberfläche des Inhalts des Tiegels zu leiten.

**[0088]** Die zweite derartige Lichtquelle wird so beabstandet und positioniert, um so einen Lichtstrahl in einem Winkel von 45° relativ zu der horizontalen oberen Oberfläche des Inhalts des Tiegels zu leiten. Ein Photomultiplierdetektor wird direkt über der ersten derartigen Lichtquelle angeordnet, um so das reflektierte Licht von der Oberfläche aufzunehmen, die den Lichtstrahl von der ersten Lichtquelle erhält. Ein anderer Photomultiplierdetektor wird in einem 90° Winkel relativ zu dem Lichtstrahl positioniert, der aus der zweiten Lichtquelle ausgeht, um so das reflektierte Licht von der Oberfläche aufzunehmen, die den Lichtstrahl von der zweiten Lichtquelle erhält. Jeder derartige Photomultiplier misst die Wellenlänge und die Menge des reflektierten Strahls und gibt diese Daten in einen Mikroprozessor ein, der so programmiert wurde, um aus diesen Daten einen Wert für den Gelbheitsindex des Pulvers zu berechnen. Die Ergebnisse dieser Bewertungen in Form dieser Gelbheitsindizes (YI, Yellowness Index) sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Je höher der Zahlenwert des Gelbheitsindex ist, um so gelber ist das Produkt

Tabelle 8

N,N'-Dihalo-5,5-dimethyl-hydantoin	Quelle	Gelbheitsindex
N,N'-Bromchlor-5,5-dimethylhydantoin	Aldrich Chemical Co.	12,82
1,3-Dibrom-5,5-dimethyl-hydantoin	Aldrich Chemical Co.	37,82
1,3-Dibrom-5,5-dimethyl-hydantoin	Albemarle Corporation	31,22
1,3-Dibrom-5,5-dimethyl-hydantoin	Great Lakes Chemical Corporation	21,28
1,3-Dibrom-5,5-dimethyl-hydantoin	die vorliegende Erfindung	11,65

Beispiel 13

**[0089]** Ein weiteres kontinuierliches Verfahren wurde mit einem Glasreaktor durchgeführt, dem auf kontinuierlicher Basis gleichzeitig eine wässrige Lösung, die aus 5,5-Dimethylhydantoin und NaOH gebildet war, und eine separate Bromzuführung zugeführt wurden. Die wässrige Lösung wurde hergestellt, indem einer wässrigen 9 Gew.-% NaOH-Lösung 5,5-Dimethylhydantoin zugegeben wurde. Diese Lösung enthielt etwa 22,4 Gew.-% 5,5-Dimethylhydantoin und 7 Gew.-% NaOH. Ein ummantelter 1 L-Reaktor mit einem Innendurchmesser von 82 ml, der mit einem Ankerrührer mit einem Außendurchmesser von 72 mm ausgestattet war, wurde verwendet, und durch die Ummantelung wurde ein Silikonfluid zirkuliert (Rhodersil 4720V20 fluid; Rhone-Poulenc). Die Temperatur der Reaktion wurde auf 38°C kontrolliert. Beide Zuführungen wurden durch Pumpen kontrolliert, die durchschnittliche Zuführungsrate der 5,5-Dimethylhydantoin/NaOH-Lösung betrug über eine Prominent Gamma G/4A Verdrängerpumpe 15,84 g/Minute, und die durchschnittliche Zuführungsrate des Broms betrug über eine peristatische Masterflex Easy-Load-Pumpe 4,67 g/Minute. Die Reaktionsmischung wurde mit 400 UpM gerührt. Der pH-Wert der Reaktion wurde überwacht, indem der pH-Wert des Ausflusses mit einem pH-Wertmessgerät gemessen wurde, und der pH-Wert lag während der Reaktion im Bereich von 6,06 bis 6,36. Die Produktentfernung aus dem Reaktor wurde auch durch eine Pumpe kontrolliert. Die Verweilzeit betrug durchschnittlich 30 Minuten pro Fraktion; jede Fraktion war etwa 500 ml. Es wurde eine Ausbeute von 90,5% 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin erhalten, bezogen auf die dem Reaktor zugeführte 5,5-Dimethylhydantoinmenge. Der aktive Bromgehalt des 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoins betrug > 55,3%, bestimmt durch Standard-iodometrische Titration. Die Reinheit dieses Produkts war somit größer als 99,0%.

**[0090]** Tabelle 9 fasst die Teilchengrößendaten des in dem kontinuierlichen Verfahren von Beispiel 13 gebildeten 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoinprodukts zusammen. Diese Daten sind gemittelte Daten, die auf zwei Proben basieren, die während des kontinuierlichen Verfahrens zu unterschiedlichen Zeiten genommen wurden, nachdem Bedingungen des stationären Zustands oder Bedingungen des im Wesentlichen stationären Zustands erreicht worden waren.

Tabelle 9

Teilchengrößenkategorie	Teilchengröße des Produkts
Mittelwert	188,9 $\mu\text{m}$
10 % sind größer als	295,2 $\mu\text{m}$
25 % sind größer als	255,6 $\mu\text{m}$
50 % sind größer als	203,1 $\mu\text{m}$
75 % sind größer als	122,5 $\mu\text{m}$
90 % sind größer als	55,9 $\mu\text{m}$
Bereich	0,872- 356,5 $\mu\text{m}$

**[0091]** In diesem Dokument bedeutet der Begriff "wasserlöslich", dass die beschriebene Substanz mindestens ausreichende Löslichkeit in Wasser hat, um eine wässrige Lösung zu bilden, die mindestens eine ausreichende Menge dieser gelösten Substanz (wahrscheinlich in ionisierter Form) enthält, damit die Durchführung des Verfahrens, in dem diese Lösung verwendet wird, unter den speziellen Bedingungen, unter denen die Lösung verwendet wird, möglich wird. Es ist natürlich erwünscht, dass die Substanz unter diesen Bedingungen eine größere Löslichkeit als diese in Wasser hat. Der Begriff bedeutet jedoch nicht, dass sich die Substanz in allen Proportionen in Wasser unter diesen Bedingungen lösen muss.

**[0092]** Verbindungen, die irgendwo in dem Dokument mit chemischem Namen oder Formel genannt sind, werden unabhängig davon, ob sie im Singular oder Plural angegeben werden, so bezeichnet, wie sie vorlagen, bevor sie in Kontakt mit anderer Substanz kamen, die mit chemischem Namen oder chemischem Typ angegeben ist (z. B. andere Komponente oder Lösungsmittel). Es kommt nicht darauf an, welche einleitenden chemischen Veränderungen, falls vorhanden, in der resultierenden Mischung oder Lösung stattfinden, da diese Veränderungen das natürliche Ergebnis des Zusammenbringens der spezifizierten Substanzen unter den Bedingungen sind, die diese Offenbarung verlangt. Selbst wenn sich die Ansprüche auf Substanzen in der Gegenwartform ("umfasst" oder "ist") beziehen können, erfolgt die Bezugnahme auf die Substanz, wie sie zu der Zeit unmittelbar vor dem ersten Kontaktieren, Vermischen oder Mischen mit einer oder mehreren anderen Substanzen gemäß der vorliegenden Offenbarung vorgelegen hat.

**[0093]** Außer wenn ausdrücklich anders angegeben, soll der Artikel "ein" oder "eine", falls und wie hier verwendet, nicht einschränkend sein und soll nicht als einen Anspruch auf ein einziges Element einschränkend angesehen werden soll, das der Artikel nennt. Der Artikel "ein" oder "eine" soll, falls und wie hier verwendet, stattdessen ein oder mehrere Elemente abdecken, wenn der Text nicht ausdrücklich etwas anderes besagt.

**[0094]** Es ist auch klar, dass die Begriffe "wesentlich" und "im Wesentlichen" bedeuten, dass chemische Verfahren üblicherweise keine Absolutwerte beinhalten. Anstelle der Beschreibung einer Variable als Absolutwert ist es daher weitaus realistischer, die Variable als in wesentlicher Nähe der ausgedrückten Variable zu beschreiben. Wenn beispielsweise eine stöchiometrische Menge beschrieben wird, ist es weitaus realistischer, die Menge als eine im Wesentlichen stöchiometrische Menge zu bezeichnen, da der Fachmann natürlich versteht, dass geringfügige Abweichungen von der absoluten Stöchiometrie zu keinen nennenswerten Unterschieden der Ergebnisse führen würden. In beliebiger und jeder Hinsicht sollte dieses Dokument daher mit gesundem Menschenverstand gelesen werden.

**[0095]** Die Erfindung unterliegt in ihrer Durchführung erheblicher Variation. Daher sollte die vorhergehende Beschreibung nicht einschränken und soll nicht als die Erfindung auf die hier gegebenen speziellen Veranschaulichungen einschränkend angesehen werden. Der abgedeckte Bereich ist stattdessen in den folgenden Ansprüchen und den zu diesen rechtlich zulässigen Äquivalenten beschrieben.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum N-Halogenieren einer Verbindung mit mindestens einem N-halogenierbaren Amido- oder Imidostickstoffatom in dem Molekül, bei dem gleichzeitig oder im Wesentlichen gleichzeitig (a) eine Verbin-



derung, die im Molekül mindestens ein N-halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, (b) eine anorganische Base, (c) ein Bromierungsmittel und/oder ein Chlorierungsmittel und (d) Wasser zugeführt werden, wobei die (a), (b), (c) und (d) individuell und/oder in irgendeiner Kombination/irgendwelchen Kombinationen zugeführt werden, wodurch die Zuführungen in einer Reaktionszone zusammenkommen, wobei die (a), (b)', (c) und (d) in solchen Proportionen zugeführt werden, dass mindestens ein Amido- oder Imidostickstoffatom durch ein Brom- oder Chloratom substituiert wird, wodurch ein Produkt gebildet wird, das in der flüssigen Phase einer wässrigen Reaktionsmischung ausfällt, und so, dass der pH-Wert der flüssigen Phase während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit, in der das Zuführen erfolgt, kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich im Bereich von 5,5 bis 8,5 gehalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der pH-Wert im Bereich von 6,5 bis 8,5 liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem mindestens (a) und (b) in Form einer einzigen vorgebildeten wässrigen Lösung oder Aufschlämmung zugeführt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem mindestens (a) in Form einer separaten vorgebildeten wässrigen Lösung oder Aufschlämmung zugeführt wird und bei dem mindestens (b) in Form einer separaten vorgebildeten wässrigen Lösung oder Aufschlämmung zugeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem, wenn das Verfahren gestartet wird, das Zuführen in einen Reaktor initiiert wird, der (i) eine feststoffhaltige Restmenge einer Reaktionsmischung aus einer früheren Reaktion, in der sich das zu bildende Produkt gebildet hat, oder (ii) eine feststofffreie Mutterlauge einer Reaktionsmischung aus einer früheren Reaktion enthält, in der sich das zu bildende Produkt gebildet hat.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Zuführen zuerst zu einer Mischvorrichtung erfolgt, die einen Ausflussstrom produziert, der aus (a) und (b) oder (a) und (d), (b) und (d) oder (c) und (d) oder (a), (b) und (d) gebildet wird, und bei dem der Ausflussstrom einem Reaktionsgefäß zugeführt wird, das ein größeres Volumen der wässrigen Reaktionsmischung enthält, wobei der Strom in der wässrigen Reaktionsmischung einer Verdünnung unterzogen wird, bevor die Temperatur des Ausflussstroms etwa 90°C übersteigt, und wobei die Temperatur der wässrigen Reaktionsmischung während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit, in der das Zuführen erfolgt, im Bereich von 0 bis 90°C gehalten wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die Mischvorrichtung ein statischer Mischer ist und bei dem der Ausflussstrom aus dem Mischer unter der Oberfläche der flüssigen Phase der wässrigen Reaktionsmischung zugeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die Mischvorrichtung ein Strahlmischer ist, der einen Hochgeschwindigkeitsstrom produziert, wobei der Strom der flüssigen Phase der wässrigen Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die wässrige Reaktionsmischung auf einer oder mehreren Temperaturen im Bereich von 0 bis 90°C vorliegt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem (a) ein 5,5-Dialkylhydantoin ist, in dem jede Alkylgruppe unabhängig bis zu etwa drei Kohlenstoffatome aufweist, bei dem (b) ein basisches Salz oder Oxid eines wasserlöslichen Alkalimetalls oder Erdalkalimetalls ist, wobei die Menge dieser Base die stöchiometrische Menge oder im Wesentlichen die stöchiometrische Menge ist, die theoretisch erforderlich ist, um mindestens ein Stickstoffatom des Hydantoins zu deprotonieren, bei dem (c) (i) Brom, (ii) Chlor, (iii) Bromchlorid, (iv) ein Alkalimetallbromid oder eine wässrige Lösung davon oder ein Erdalkalimetallbromid oder eine wässrige Lösung davon, und Chlor oder ein Hypochloritsalz oder eine wässrige Hypochloritlösung in Mengen ist, die ausreichen, um Brom in situ zu erzeugen, oder (v) eine Kombination von irgendwelchen zwei oder mehr von (i), (ii), (iii) und (iv) ist, wobei mindestens das Gesamte oder ein solcher Teil von (c), der sich im dampfförmigen Zustand befindet, soweit vorhanden, der flüssigen Phase der wässrigen Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird, wobei die Temperatur der wässrigen Reaktionsmischung während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit, in der das Zuführen erfolgt, kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich im Bereich von 30°C bis 90°C liegt, und wobei die Proportionen der Zuführungen so sind, dass die Gesamtmenge an (c), die zum N-Halogenieren des zugeführten 5,5-Dialkylhydantoins zugeführt wird, so ist, dass im Bereich von 3,8 bis 4,2 Halogenatome pro Molekül 5,5-Dialkylhydantoin vorhanden sind.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 9, bei dem das Verfahren in einem kontinuierlichen Mo-

aus durchgeführt wird, in dem unter Bedingungen des stationären Zustands die Zufuhr(en) so gehalten wird bzw. werden, dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Mol(en) der Verbindung (a), die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt werden, im Bereich von 10 bis 100 Litern pro Mol pro Minute liegt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 9, bei dem das Verfahren in einem Chargenmodus in mindestens einem Reaktor durchgeführt wird und bei dem, bis das Volumen der Reaktionsmischung 50% des Gesamtvolumens des Reaktors/der Reaktoren erreicht, die Zuführungen zu der Reaktionsmischung so gehalten werden, dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Mol(en) der Verbindung (a), die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt werden, im Bereich von 10 bis 100 Litern pro Mol pro Minute liegt, und bei dem, wenn das Volumen der Reaktionsmischung 50% oder mehr des Gesamtvolumens des Reaktors/der Reaktoren beträgt, die Zuführungen der Reaktionsmischung so gehalten werden, dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Mol(en) der Verbindung (a), die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt werden, im Bereich von 30 bis 60 Litern pro Mol pro Minute liegt.

13. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem einer Reaktionszone gleichzeitig  
 A) separate Zuführungen von (i) einer wässrigen Lösung oder Aufschlämmung, die aus einer anorganischen Base und einer Verbindung gebildet ist, die in dem Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, und (ii) einem Bromierungsmittel und/oder einem Chlorierungsmittel; oder  
 B) mindestens drei separaten Zuführungen, von denen eine ein Bromierungsmittel und/oder ein Chlorierungsmittel ist, und mindestens zwei anderen Zuführungen, von denen mindestens eine aus (a) und (b) ausgewählt ist und von denen mindestens eine aus (c) und (d) ausgewählt ist, wobei  
 (a) eine wässrige Lösung oder Aufschlämmung ist, die aus einer anorganischen Base gebildet worden ist,  
 (b) eine wässrige Lösung oder Aufschlämmung ist, die aus einer anorganischen Base und einer Verbindung gebildet worden ist, die in dem Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist,  
 (c) eine Verbindung ist, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, und  
 (d) eine wässrige Lösung oder Aufschlämmung ist, die aus einer Verbindung gebildet worden ist, die in dem Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist,  
 in solchen Proportionen zugeführt werden, dass mindestens ein Amido- oder Imidostickstoffatom durch ein Brom- oder Chloratom substituiert wird, wodurch kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich Produkt gebildet wird, das in der flüssigen Phase einer wässrigen Reaktionsmischung während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit, in der das gleichzeitige Zuführen erfolgt, ausfällt, und so, dass der pH-Wert der flüssigen Phase während der gesamten oder im Wesentlichen gesamten Zeit, in der das gleichzeitige Zuführen erfolgt, kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich im Bereich, von 5,5 bis 8,5 gehalten wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem der pH-Wert im Bereich von 6,5 bis 8,5 liegt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem die Verbindung, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, ein cyclisches Amid oder cyclisches Imid ist, und bei dem das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel Brom, Chlor, Bromchlorid oder eine Kombination von irgendwelchen zwei oder allen drei von diesen ist und der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem die Verbindung, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, ein cyclisches Amid oder cyclisches Imid ist und bei dem das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel (i) ein Alkalimetallbromid oder ein Erdalkalimetallbromid und (ii) Chlor, ein Hypochloritsalz oder eine wässrige Hypochloritlösung in ausreichenden Mengen ist, um Brom in situ zu erzeugen, und, falls (ii) Chlor ist, mindestens das Chlor der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem die anorganische Base ein wasserlösliches basisches Salz oder Oxid eines Alkalimetalls oder Erdalkalimetalls ist, und bei dem die Menge dieser Base die stöchiometrische Menge oder im Wesentlichen die stöchiometrische Menge ist, die theoretisch erforderlich ist, um mindestens eine Imidogruppe der Verbindung zu deprotonieren oder mindestens eine Amidogruppe der Verbindung ganz oder teilweise zu deprotonieren.

18. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die wässrige Reaktionsmischung bei einer oder mehreren Tem-

peraturen im Bereich von 0 bis 90°C vorliegt, und bei dem, wenn das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel in Form eines Dampfes vorliegen, der Dampf der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, bei dem das Verfahren in einem kontinuierlichen Modus durchgeführt wird, in dem unter Bedingungen des stationären Zustands die Zuführung(en) so gehalten wird bzw. werden, dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Molen der Verbindung, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt werden, im Bereich von 10 bis 100 Litern pro Mol pro Minute liegt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, bei dem das Verfahren im Chargenmodus in mindestens einem Reaktor durchgeführt wird, und bei dem, bis das Volumen der Reaktionsmischung 50% des Gesamtvolumens des Reaktors/der Reaktoren erreicht, die Zuführungen zu der Reaktionsmischung so gehalten werden, dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Molen der N-halogenierbaren Verbindung (a), die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt werden, im Bereich von 10 bis 100 Litern pro Mol pro Minute liegt, und bei dem, wenn das Volumen der Reaktionsmischung 50% oder mehr des Gesamtvolumens des Reaktors/der Reaktoren beträgt, die Zuführungen zu der Reaktionsmischung so gehalten werden, dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Molen der N-halogenierbaren Verbindung, die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt werden, im Bereich von 30 bis 60 Litern pro Mol pro Minute liegt.

21. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem der pH-Wert im Bereich von 6,8 bis 7,2 liegt.

22. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem die Verbindung, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, ein 5-Alkylhydantoin oder ein 5,5-Dialkylhydantoin ist, bei dem die Temperatur der Reaktionsmischung im Bereich von 20 bis 80°C liegt, und bei dem, wenn das Gesamte oder ein Teil des Bromierungsmittels und/oder Chlorierungsmittels in Form eines Dampfes vorliegt, der Dampf der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die zugeführten Proportionen von Wasser, anorganischer Base und der Verbindung so sind, dass

- A) wenn die anorganische Base ein einwertiges Kation aufweist, 0,5 bis 2,5 Mol halogenierbare Amido- oder Imido-stickstoffatome und 0,5 bis 2,5 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen, und
- B) wenn die Base ein zweiwertiges Kation aufweist, 0,5 bis 2,5 Mol halogenierbare Amido- oder Imidostickstoffatome und 0,25 bis 1,25 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen.

24. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die zugeführten Proportionen von Wasser, anorganischer Base und der Verbindung so sind, dass

- A) wenn die anorganische Base ein einwertiges Kation aufweist, 1,0 bis 1,5 Mol halogenierbare Amido- oder Imidostickstoffatome und 1,0 bis 1,5 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen, und
- B) wenn die Base ein zweiwertiges Kation aufweist, 1,0 bis 1,5 Mol halogenierbare Amido- oder Imidostickstoffatome und 0,5 bis 0,75 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen.

25. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem das Verfahren im Chargenmodus durchgeführt wird.

26. Verfahren nach Anspruch 25, bei dem während mindestens etwa 80% des Zeitraums, in dem die gleichzeitigen separaten Zuführungen durchgeführt werden, Niederschlag gebildet wird, der eine Reinheit von mindestens etwa 97 hat.

27. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem das Verfahren in einem kontinuierlichen Modus durchgeführt wird, wobei die Temperatur der wässrigen Reaktionsmischung im Bereich von 20 bis 90°C liegt und wobei die anorganische Base und die Verbindung, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, entweder als separate Lösungen oder Aufschlämmungen in Wasser oder als einzelne Lösung oder Aufschlämmung in Wasser zugeführt werden.

28. Verfahren nach Anspruch 27, bei dem während des Betriebs im stationären Zustand kontinuierlich Niederschlag gebildet wird, der (a) eine Reinheit von mindestens etwa 97 hat und (b) in einer kontinuierlichen oder im Wesentlichen kontinuierlichen Ausbeute von mindestens etwa 85 gebildet wird, bezogen auf die Menge der Verbindung, die mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, die dem Reaktor zugeführt wird.

29. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die Verbindung, die mindestens eine funktionale Amido- oder Imidogruppe in dem Molekül aufweist, ein Hydantoin ist, bei dem jeder der beiden Substituenten in der 5-Position unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe ist.

30. Verfahren nach Anspruch 29, bei dem das Hydantoin ein 5-Alkylhydantoin oder ein 5,5-Dialkylhydantoin ist.

31. Verfahren nach Anspruch 30, bei dem das Verfahren in einem kontinuierlichen Modus durchgeführt wird, in dem unter Bedingungen des stationären Zustands die Zuführung(en) so gehalten wird bzw. werden, dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Molen des Hydantoin, die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt werden, im Bereich von 10 bis 100 Litern pro Mol pro Minute liegt.

32. Verfahren nach Anspruch 31, bei dem das Verhältnis im Bereich von 30 bis 60 Litern pro Mol pro Minute liegt.

33. Verfahren nach Anspruch 30, bei dem das Verfahren im Chargenmodus in mindestens einem Reaktor durchgeführt wird, und bei dem, bis das Volumen der Reaktionsmischung 50% des Gesamtvolumens des Reaktors/der Reaktoren erreicht, die Zuführungen zu der Reaktionsmischung so gehalten werden, dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Molen der Verbindung (a), die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt wird, im Bereich von 10 bis 100 Litern pro Mol pro Minute liegt, und wobei, wenn das Volumen der Reaktionsmischung 50% oder mehr des Gesamtvolumens des Reaktors/der Reaktoren beträgt, die Zuführungen der Reaktionsmischung so gehalten werden, dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Molen des Hydantoin, die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt werden, im Bereich von 30 bis 60 Litern pro Mol pro Minute liegt.

34. Verfahren nach Anspruch 33, bei dem, bis das Volumen der Reaktionsmischung 50% des Gesamtvolumens des Reaktors/der Reaktoren erreicht, die Zuführungen zu der Reaktionsmischung so gehalten werden, dass das Verhältnis im Bereich von 20 bis 80 Litern pro Mol pro Minute liegt.

35. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die Verbindung, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, ein 5,5-Dialkylhydantoin ist, in dem jede Alkylgruppe unabhängig bis zu etwa sechs Kohlenstoffatome aufweist, bei dem die anorganische Base ein basisches Salz oder Oxid eines Alkalimetalls oder Erdalkalimetalls ist, wobei die Menge dieser Base die stöchiometrische Menge oder im Wesentlichen die stöchiometrische Menge ist, die theoretisch erforderlich ist, um mindestens ein Stickstoffatom des Hydantoin zu deprotonieren, bei dem das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel (i) Brom, (ii) Chlor, (iii) Bromchlorid, (iv) ein Alkalimetallbromid oder eine wässrige Lösung davon oder ein Erdalkalimetallbromid oder wässrige Lösung davon und Chlor oder Hypochloritsalz oder wässrige Hypochloritlösung in Mengen ist, die ausreichen, um in situ Brom zu erzeugen, oder (v) eine Kombination von irgendwelchen zwei oder mehr von (i), (ii), (iii) und (iv), wobei mindestens das Gesamte oder ein solcher Teil des Bromierungsmittels und/oder Chlorierungsmittels, das sich im Dampfzustand befindet, soweit vorhanden, der flüssigen Phase der wässrigen Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird, wobei die Temperatur der wässrigen Reaktionsmischung während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit, in der das Zuführen erfolgt, kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich im Bereich von 20 bis 80°C gehalten wird, und wobei das Verfahren im kontinuierlichen Modus durchgeführt wird, bei dem unter Bedingungen des stationären Zustands die Zuführungen zu der Reaktionsmischung so gehalten werden, dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Molen des 5,5-Dialkylhydantoin, die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt werden, im Bereich von 30 bis 60 Litern pro Mol pro Minute liegt.

36. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die Verbindung, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, ein 5,5-Dialkylhydantoin ist, in dem jede Alkylgruppe unabhängig bis zu etwa sechs Kohlenstoffatome hat, bei dem die anorganische Base ein basisches Salz oder Oxid eines Alkalimetalls oder Erdalkalimetalls ist, wobei die Menge dieser Base die stöchiometrische Menge oder im Wesentlichen die stöchiometrische Menge ist, die theoretisch erforderlich ist, um mindestens ein Stickstoffatom des Hydantoin zu deprotonieren, bei dem das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel (i) Brom, (ii) Chlor, (iii) Bromchlorid, (iv) ein Alkalimetallbromid oder ein Erdalkalimetallbromid und Chlor, ein Hypochloritsalz oder wässrige Hypochloritlösung in Mengen ist, die ausreichen, um in situ Brom zu erzeugen, oder (v) eine Kombination von irgendwelchen zwei oder mehr von (i), (ii), (iii) und (iv) ist, wobei mindestens das Gesamte oder ein solcher Teil des Bromierungsmittels und/oder Chlorierungsmittels, das sich im Dampfzustand befindet, soweit vorhanden, der flüssigen Phase der wässrigen Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt

wird, wobei die Temperatur der wässrigen Reaktionsmischung kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit, in der das Zuführen erfolgt, im Bereich von 20 bis 80°C gehalten wird, und wobei das Verfahren im Chargenmodus in mindestens einem Reaktor durchgeführt wird, wobei, bis das Volumen der Reaktionsmischung 50% des Gesamtvolumens des Reaktors/der Reaktoren erreicht, die Zuführungen zu der Reaktionsmischung so gehalten werden, dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Molen des 5,5-Dialkylhydantoin, die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt werden, im Bereich von 20 bis 80 Litern pro Mol pro Minute liegt, und wobei, wenn das Volumen der Reaktionsmischung 50% oder mehr des Gesamtvolumens des Reaktors/der Reaktoren beträgt, die Zuführungen zu der Reaktionsmischung so gehalten werden, dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Molen des 5,5-Dialkylhydantoin, die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt werden, im Bereich von 30 bis 60 Litern pro Mol pro Minute liegt.

37. Verfahren nach Anspruch 35, bei dem der pH-Wert im Bereich von 6,8 bis 7,2 liegt.

38. Verfahren nach Anspruch 36, bei dem der pH-Wert im Bereich von 6,8 bis 7,2 liegt.

39. Verfahren nach Anspruch 35, bei dem das 5,5-Dialkylhydantoin 5,5-Dimethylhydantoin ist.

40. Verfahren nach Anspruch 36, bei dem das 5,5-Dialkylhydantoin 5,5-Dimethylhydantoin ist.

41. Verfahren nach Anspruch 39, bei dem der pH-Wert im Bereich von 6,8 bis 7,2 liegt, bei dem die Temperatur im Bereich von 30 bis 70°C liegt und bei dem das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel Brom ist.

42. Verfahren nach Anspruch 30, bei dem der pH-Wert während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit, in der das Zuführen erfolgt, kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich im Bereich von 6,8 bis 7,2 gehalten wird, bei dem die Temperatur der wässrigen Reaktionsmischung während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit, in der das Zuführen erfolgt, im Bereich von 30 bis 70°C gehalten wird, und bei dem das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel Brom ist.

43. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem gleichzeitig einer Reaktionszone separate Zuführungen von (i) einer wässrigen Lösung oder Aufschlämmung, die aus einer anorganischen Base und einer Verbindung, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, gebildet worden ist, und (ii) einem Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel in solchen Proportionen zugeführt werden, dass mindestens ein Amido- oder Imidostickstoffatom durch ein Brom- oder Chloratom substituiert wird und das resultierende Produkt in einer flüssigen Phase einer Reaktionsmischung während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit, in der das gemeinsame Zuführen stattfindet, ausfällt, und dass der pH-Wert der Mischung während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit, in der das gemeinsame Zuführen erfolgt, kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich im Bereich von 6,5 bis 8,6 gehalten wird.

44. Verfahren nach Anspruch 43, bei dem (ii) Brom, Chlor, Bromchlorid oder eine Kombination von irgendwelchen zwei oder allen drei von ihnen ist und der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

45. Verfahren nach Anspruch 43, bei dem (ii) ein Alkalimetallbromid oder Erdalkalimetallbromid und Chlor, ein Hypochloritsalz oder eine wässrige Hypochloritlösung in Mengen ist, die ausreichen, um in situ Brom zu erzeugen, und, wenn (ii) Chlor ist, das Chlor der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

46. Verfahren nach Anspruch 43, bei dem die anorganische Base ein wasserlösliches basisches Salz oder Oxid eines Alkalimetalls oder Erdalkalimetalls ist, und wobei die Menge dieser Base die stöchiometrische Menge oder im Wesentlichen die stöchiometrische Menge ist, die theoretisch erforderlich ist, um mindestens eine Imidogruppe der Verbindung zu deprotonieren oder mindestens eine Amidogruppe der Verbindung ganz oder teilweise zu deprotonieren.

47. Verfahren nach Anspruch 46, bei dem das basische Salz oder Oxid im Wesentlichen aus Natriumoxid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumoxid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumbicarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid oder einer Mischung von irgendwelchen zwei oder mehr von ihnen besteht.

48. Verfahren nach Anspruch 43, bei dem der pH-Wert im Bereich von 6,8 bis 7,2 liegt.

49. Verfahren nach Anspruch 43, bei dem die Temperatur der Reaktionsmischung im Bereich von 0 bis 90°C liegt und bei dem, wenn (ii) in Form eines Dampfes vorliegt, (ii) der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

50. Verfahren nach Anspruch 43, bei dem die Temperatur der Reaktionsmischung im Bereich von 30 bis 70°C liegt und bei dem, wenn (ii) in Form eines Dampfes vorliegt, (ii) der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

51. Verfahren nach Anspruch 43, bei dem die zugeführten Proportionen von Wasser, anorganischer Base und der Verbindung so sind, dass

A) wenn die anorganische Base ein einwertiges Kation aufweist, 0,5 bis 2,5 Mol halogenierbare Amido- oder Imidostickstoffatome und 0,5 bis 2,5 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen, und

B) wenn die Base ein zweiwertiges Kation aufweist, 0,5 bis 2,5 Mol halogenierbare Amido- oder Imidostickstoffatome und 0,25 bis 1,25 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen.

52. Verfahren nach Anspruch 43, bei dem die zugeführten Proportionen von Wasser, anorganischer Base und der Verbindung so sind, dass

A) wenn die anorganische Base ein einwertiges Kation aufweist, 1,0 bis 1,5 Mol halogenierbare Amido- oder Imidostickstoffatome und 1,0 bis 1,5 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen, und

B) wenn die Base ein zweiwertiges Kation aufweist, 1,0 bis 1,5 Mol halogenierbare Amido- oder Imidostickstoffatome und 0,5 bis 0,75 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen.

53. Verfahren nach Anspruch 43, bei dem das Verfahren im Chargenmodus in mindestens einem Reaktor durchgeführt wird, und bei dem, bis das Volumen der Reaktionsmischung 50% des Gesamtvolumens des Reaktors/der Reaktoren erreicht, die Zuführungen zu der Reaktionsmischung so gehalten werden, dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Molen der N-halogenierbaren Verbindung (a), die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt wird, im Bereich von 10 bis 100 Litern pro Mol pro Minute liegt, und bei dem, wenn das Volumen der Reaktionsmischung 50% oder mehr des Gesamtvolumens des Reaktors/der Reaktoren beträgt, die Zuführungen zu der Reaktionsmischung so gehalten werden, dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Molen der N-halogenierbaren Verbindung, die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt werden, im Bereich von 30 bis 60 Litern pro Mol pro Minute liegt.

54. Verfahren nach Anspruch 43, bei dem das Verfahren in einem kontinuierlichen Modus durchgeführt wird, in dem unter Bedingungen des stationären Zustands die Zuführung(en) so gehalten wird bzw. werden, dass das Verhältnis von (i) dem Volumen der Reaktionsmischung in Litern zu (ii) den Molen der N-halogenierbaren Verbindung, die der Reaktionsmischung pro Minute zugeführt werden, im Bereich von 10 bis 100 Litern pro Mol pro Minute liegt.

55. Verfahren nach Anspruch 43, bei dem die Verbindung, die mindestens eine Amido- oder Imido-funktionale Gruppe in dem Molekül aufweist, ein Hydantoin ist, in dem jeder der beiden Substituenten in der 5-Position unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe ist.

56. Verfahren nach Anspruch 55, bei dem das Hydantoin ein 5-Alkylhydantoin oder ein 5,5-Dialkylhydantoin ist.

57. Verfahren nach Anspruch 43, bei dem, wenn das Verfahren gestartet wird, das Zuführen in einen Reaktor initiiert wird, der (i) eine feststoffhaltige Restmenge einer Reaktionsmischung aus einer früheren Reaktion, in der sich das zu bildende Produkt gebildet hat, oder (ii) eine feststofffreie Mutterlauge einer Reaktionsmischung aus einer früheren Reaktion enthält, in der sich das zu bildende Produkt gebildet hat.

58. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem einer Reaktionszone gleichzeitig (i) Wasser, anorganische Base und 5,5-Dimethylhydantoin zugeführt werden, wobei diese separat und/oder in irgendwelchen Kombinationen zugeführt werden, und (ii) eine separate Zuführung eines Bromierungsmittels und/oder eines Chlorierungsmittels in solchen Proportionen zugeführt wird, dass während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit, in der das gleichzeitige Zuführen erfolgt, 1,3-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoin gebildet wird und in der flüssigen Phase einer wässrigen Reaktionsmischung ausfällt, und bei dem der pH-Wert der flüssigen Phase während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit, in der das gleichzeitige Zuführen stattfindet, kon-

tinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich im Bereich von 6,5 bis 8,5 gehalten wird.

59. Verfahren nach Anspruch 58, bei dem der pH-Wert im Bereich von 6,8 bis 7,2 liegt.

60. Verfahren nach Anspruch 58, bei dem (ii) Brom ist und der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

61. Verfahren nach Anspruch 58, bei dem (ii) Chlor, eine Mischung von Brom und Chlor, die separat oder in Kombination zugeführt wird, oder Bromchlorid ist und der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

62. Verfahren nach Anspruch 58, bei dem (ii) ein Alkalimetallbromid oder Erdalkalimetallbromid, und Chlor, ein Hypochloritsalz oder eine wässrige Hypochloritlösung in Mengen ist, die ausreichen, um in situ Brom zu erzeugen, und, wenn Chlor verwendet wird, es der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

63. Verfahren nach Anspruch 58, bei dem die Temperatur der wässrigen Reaktionsmischung im Bereich von 20 bis 80°C liegt.

64. Verfahren nach Anspruch 58, bei dem die Temperatur der wässrigen Reaktionsmischung im Bereich von 30 bis 70°C liegt.

65. Verfahren nach Anspruch 58, bei dem die Temperatur der wässrigen Reaktionsmischung im Bereich von 40 bis 60°C liegt.

66. Verfahren nach Anspruch 58, bei dem die zugeführten Proportionen von Wasser, anorganischer Base und 5,5-Dimethylhydantoin so sind, dass

A) wenn die anorganische Base ein einwertiges Kation aufweist, 0,5 bis 2,5 Mol 5,5-Dimethylhydantoin und 1,0 bis 5,0 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen, und

B) wenn die Base ein zweiwertiges Kation aufweist, 0,5 bis 2,5 Mol 5,5-Dimethylhydantoin und 0,5 bis 2,5 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen.

67. Verfahren nach Anspruch 58, bei dem die zugeführten Proportionen von Wasser, anorganischer Base und 5,5-Dimethylhydantoin so sind, dass

A) wenn die anorganische Base ein einwertiges Kation aufweist, 1,0 bis 1,5 Mol 5,5-Dimethylhydantoin und 2,0 bis 3,0 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen, und

B) wenn die Base ein zweiwertiges Kation aufweist, 1,0 bis 1,5 Mol 5,5-Dimethylhydantoin und 1,0 bis 1,5 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen.

68. Verfahren nach Anspruch 67, bei dem (ii) Brom ist, der pH-Wert im Bereich von 6,8 bis 7,2 liegt, die Temperatur der wässrigen Reaktionsmischung im Bereich von 30 bis 70°C liegt, und, wenn die Temperatur oberhalb des Siedepunkts des Broms liegt, das Brom der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

69. Verfahren nach Anspruch 67, bei dem (ii) Brom ist, die Base Natriumhydroxid ist, der pH-Wert im Bereich von 6,8 bis 7,2 liegt, die Temperatur der wässrigen Reaktionsmischung im Bereich von 40 bis 60°C liegt, und, wenn die Temperatur oberhalb des Siedepunkts des Broms liegt, das Brom der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

70. Verfahren nach Anspruch 58, bei dem Wasser, anorganische Base und 5,5-Dimethylhydantoin von (i) als Zuführungslösung eingebracht werden, die aus allen drei von diesen gebildet ist, indem 5,5-Dimethylhydantoin mit einer wässrigen Lösung von anorganischer Base gemischt wird.

71. Verfahren nach Anspruch 70, bei dem die zur Bildung der Zuführungslösung verwendete anorganische Base ein wasserlösliches basisches Salz oder Oxid eines Alkalimetalls oder Erdalkalimetalls ist und der pH-Wert im Bereich von 6,8 bis 7,2 liegt.

72. Verfahren nach Anspruch 58, bei dem die zur Bildung der Zuführungslösung verwendete anorganische Base im Wesentlichen aus Natriumoxid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumoxid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumbicarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid oder einer Mischung von

irgendwelchen zwei oder mehr von diesen besteht, und bei dem die Menge dieser Base die stöchiometrische Menge oder im Wesentlichen die stöchiometrische Menge ist, die theoretisch erforderlich ist, um das zur Bildung der Zuführungslösung verwendete 5,5-Dimethylhydantoin vollständig zu deprotonieren.

73. Verfahren nach Anspruch 58, bei dem das Verfahren im Chargenmodus durchgeführt wird, indem die gleichzeitigen Zuführungen von (i) und (ii) zu einem Reaktor initiiert werden, der (a) eine feststoffhaltige Restmenge einer Reaktionsmischung aus einer früheren Reaktion, in der das zu bildende 1,3-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoin gebildet worden ist, oder (b) eine feststofffreie Mutterlauge einer Reaktionsmischung aus einer früheren Reaktion enthält, in der das zu bildende 1,3-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoin gebildet worden ist, und die gleichzeitigen Zuführungen von (i) und (ii) abgebrochen werden, wenn der Reaktor auf das gewünschte Niveau gefüllt worden ist.

74. Verfahren nach Anspruch 70, bei dem das Verfahren im Chargenmodus durchgeführt wird, indem die gleichzeitigen Zuführungen von (i) und (ii) zu einem Reaktor initiiert werden, der (a) eine feststoffhaltige Restmenge einer Reaktionsmischung aus einer früheren Reaktion, in der das zu bildende 1,3-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoin gebildet worden ist, oder (b) eine feststofffreie Mutterlauge einer Reaktionsmischung aus einer früheren Reaktion enthält, in der das zu bildende 1,3-Dihalogen-5,5-dimethylhydantoin gebildet worden ist, und die gleichzeitigen Zuführungen von (i) und (ii) abgebrochen werden, wenn der Reaktor auf das gewünschte Niveau gefüllt worden ist.

75. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 13, 14 oder 43, bei dem die zugeführten Proportionen des Bromierungsmittels und/oder Chlorierungsmittels und der Verbindung, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, so sind, dass sie im Bereich von 1,9 bis 2,1 Halogenatomen pro zu halogenierendem halogenierbarem Amido- oder Imidostickstoffatom liegen.

76. Verfahren nach einem der Ansprüche 58, 59, 60, 61, 62 oder 69, bei dem die zugeführten Proportionen des Bromierungsmittels und/oder Chlorierungsmittels und 5,5-Dimethylhydantoin so sind, dass sie im Bereich von 3,8 bis 4,2 Halogenatomen pro Molekül 5,5-Dimethylhydantoin liegen.

77. Verfahren nach Anspruch 56 oder 58, bei dem (ii) Brom ist und bei dem die Rate, mit der (i) und (ii) zugeführt werden, so ist, dass die Farbe der Reaktionsmischung gelb bis rötlichgelb ist.

78. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem  
I) gleichzeitig und kontinuierlich einem Reaktor, der eine wässrige Reaktionsmischung enthält, zugeführt werden:  
A) separate Zuführungen von (i) einer wässrigen Lösung oder Aufschlämmung, die aus einer anorganischen Base und einer Verbindung gebildet ist, die in dem Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, und (ii) einem Bromierungsmittel und/oder einem Chlorierungsmittel; oder  
B) mindestens drei separaten Zuführungen, von denen eine ein Bromierungsmittel und/oder ein Chlorierungsmittel ist, und mindestens zwei anderen Zuführungen, von denen mindestens eine aus (a) und (b) ausgewählt ist und von denen mindestens eine aus (c) und (d) ausgewählt ist, wobei  
(a) eine wässrige Lösung oder Aufschlämmung ist, die aus einer anorganischen Base gebildet ist,  
(b) eine wässrige Lösung oder Aufschlämmung ist, die aus einer anorganischen Base und einer Verbindung gebildet ist, die in dem Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom hat,  
(c) eine Verbindung ist, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, und  
(d) eine wässrige Lösung oder Aufschlämmung ist, die aus einer Verbindung gebildet ist, die in dem Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist,  
in solchen Proportionen, dass mindestens ein Amido- oder Imidostickstoffatom durch ein Brom- oder Chloratom substituiert wird, und ein Niederschlag des resultierenden Produkts während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit, in der das gleichzeitige Zuführen erfolgt, in der flüssigen Phase einer wässrigen Reaktionsmischung ausfällt, und so dass der pH-Wert der Reaktionsmischung während der gesamten oder im Wesentlichen gesamten Zeit, in der das gleichzeitige Zuführen erfolgt, kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich im Bereich von 5,5 bis 8,5 gehalten wird, und  
II) der Niederschlag und ein Teil der Reaktionsmischung periodisch oder kontinuierlich aus dem Reaktor entfernt werden.

79. Verfahren nach Anspruch 78, bei dem das Volumen der Zuführungen zu dem Reaktor in I) und das Volumen des Niederschlags und des Teils der Reaktionsmischung, die in II) aus dem Reaktor entfernt werden, gleich oder im Wesentlichen gleich sind, so dass das Volumen der Reaktorinhalte konstant oder im Wesentli-



chen konstant bleibt.

80. Verfahren nach Anspruch 78, bei dem der pH-Wert im Bereich von 6,5 bis 8,5 liegt.

81. Verfahren nach Anspruch 78, bei dem der pH-Wert im Bereich von 6,8 bis 7,2 liegt.

82. Verfahren nach Anspruch 78, bei dem die Temperatur der wässrigen Reaktionsmischung im Bereich von 20 bis 90°C liegt, und, wenn das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel in Form eines Dampfes vorliegen, in I) der Dampf der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

83. Verfahren nach Anspruch 80, bei dem die Temperatur der wässrigen Reaktionsmischung im Bereich von 30 bis 70°C liegt, und, wenn das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel in Form eines Dampfes vorliegen, in I) der Dampf der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

84. Verfahren nach Anspruch 78, bei dem die zugeführten Proportionen von Wasser, anorganischer Base und der Verbindung so sind, dass

A) wenn die anorganische Base ein einwertiges Kation aufweist, 0,5 bis 2,5 Mol halogenierbare Amido- oder Imidostickstoffatome und 0,5 bis 2,5 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen, und

B) wenn die Base ein zweiwertiges Kation aufweist, 0,5 bis 2,5 Mol halogenierbare Amido- oder Imidostickstoffatome und 0,25 bis 1,25 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen.

85. Verfahren nach Anspruch 78, bei dem die zugeführten Proportionen von Wasser, anorganischer Base und der Verbindung so sind, dass

A) wenn die anorganische Base ein einwertiges Kation aufweist, 1,0 bis 1,5 Mol halogenierbare Amido- oder Imidostickstoffatome und 1,0 bis 1,5 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen, und

B) wenn die Base ein zweiwertiges Kation aufweist, 1,0 bis 1,5 Mol halogenierbare Amido- oder Imidostickstoffatome und 0,5 bis 0,75 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen.

86. Verfahren nach Anspruch 78, bei dem das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel (ii) Brom, Chlor, Bromchlorid oder eine Kombination von irgendwelchen zwei oder allen drei von ihnen ist und in I) der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

87. Verfahren nach Anspruch 78, bei dem das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel ein Alkalimetallbromid oder Erdalkalimetallbromid und Chlor, ein Hypochloritsalz oder eine wässrige Hypochloritlösung in Mengen ist, die ausreichen, um in situ Brom zu erzeugen, und, wenn Chlor verwendet wird, in I) das Chlor der flüssigen Phase der wässrigen Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

88. Verfahren nach Anspruch 78, bei dem das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel Brom ist, und bei dem in I) der flüssigen Phase der wässrigen Reaktionsmischung das Brom unter der Oberfläche zugeführt wird.

89. Verfahren nach Anspruch 88, bei dem das Brom als Mischung von Bromdampf und mindestens einem Inertgas zugeführt wird.

90. Verfahren nach Anspruch 78, bei dem die anorganische Base und die Verbindung, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, entweder als separate Lösungen oder Aufschlammungen in Wasser oder als einzelne Lösung oder Aufschlammung in Wasser zugeführt werden.

91. Verfahren nach Anspruch 90, bei dem die zur Bildung der Lösung, Lösungen, Aufschlammung und/oder Aufschlammungen verwendete anorganische Base ein wasserlösliches basisches Salz oder Oxid eines Alkalimetalls oder Erdalkalimetalls ist.

92. Verfahren nach Anspruch 90, bei dem die zur Bildung der Lösung, Lösungen, Aufschlammung und/oder Aufschlammungen verwendete anorganische Base im Wesentlichen aus Natriumoxid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumoxid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumbicarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid oder einer Mischung von irgendwelchen zwei oder mehr von ihnen besteht.

93. Verfahren nach Anspruch 84, bei dem der pH-Wert im Bereich von 6,8 bis 7,2 liegt, die Temperatur der wässrigen Reaktionsmischung im Bereich von 30 bis 90°C liegt, wenn das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel in Form von Dampf vorliegen, in I) der Dampf der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter

der Oberfläche zugeführt wird, und die anorganische Base und die Verbindung, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, entweder als separate Lösungen oder Aufschlämmungen in Wasser oder als einzelne Lösung oder Aufschlämmung in Wasser zugeführt wird.

94. Verfahren nach Anspruch 93, bei dem die zur Bildung der Lösung oder Aufschlämmung verwendete anorganische Base ein wasserlösliches basisches Salz oder Oxid eines Alkalimetalls oder Erdalkalimetalls ist, das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel Brom ist und in I) das Brom der flüssigen Phase der wässrigen Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

95. Verfahren nach Anspruch 94, bei dem das Brom als Mischung von Bromdampf und mindestens einem Inertgas zugeführt wird.

96. Verfahren nach Anspruch 85, bei dem der pH-Wert im Bereich von 6,8 bis 7,2 liegt, die Temperatur der wässrigen Reaktionsmischung im Bereich von 30 bis 70°C liegt, wenn das gesamte oder ein Teil des Bromierungsmittels und/oder Chlorierungsmittels in Form von Dampf vorliegen, in I) mindestens der Dampf der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird, und die anorganische Base und die Verbindung, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, entweder als separate Lösungen oder Aufschlämmungen in Wasser oder als einzelne Lösung oder Aufschlämmung in Wasser zugeführt wird.

97. Verfahren nach Anspruch 96, bei dem die verwendete anorganische Base ein wasserlösliches basisches Salz oder Oxid eines Alkalimetalls oder Erdalkalimetalls ist, das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel Brom ist und in I) das Brom der flüssigen Phase der wässrigen Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

98. Verfahren nach Anspruch 97, bei dem das Brom als Mischung von Bromdampf und mindestens einem Inertgas zugeführt wird.

99. Verfahren nach Anspruch 78, bei dem die Verbindung, die mindestens ein Amido- oder Imidostickstoffatom in dem Molekül aufweist, ein Hydantoin ist, in dem jeder der beiden Substituenten in der 5-Position unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe ist.

100. Verfahren nach Anspruch 99, bei dem das Hydantoin ein 5-Alkylhydantoin oder ein 5,5-Dialkylhydantoin ist.

101. Verfahren nach Anspruch 99, bei dem das Hydantoin 5,5-Dimethylhydantoin ist und bei dem der pH-Wert im Bereich von 6,8 bis 7,2 liegt.

102. Verfahren nach Anspruch 101, bei dem die Temperatur der wässrigen Reaktionsmischung im Bereich von 20 bis 80°C liegt, und, wenn das gesamte oder ein Teil des Bromierungsmittels und/oder Chlorierungsmittels in Form eines Dampfes vorliegen, in I) mindestens der Dampf der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

103. Verfahren nach Anspruch 102, bei dem die Temperatur im Bereich von 40 bis 60°C liegt.

104. Verfahren nach Anspruch 101, bei dem die zugeführten Proportionen von Wasser, anorganischer Base und 5,5-Dimethylhydantoin so sind, dass

A) wenn die anorganische Base ein einwertiges Kation aufweist, 0,5 bis 2,5 Mol 5,5-Dimethylhydantoin und 1,0 bis 5,0 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen, und

B) wenn die Base ein zweiwertiges Kation aufweist, 0,5 bis 2,5 Mol 5,5-Dimethylhydantoin und 0,5 bis 2,5 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen.

105. Verfahren nach Anspruch 101, bei dem die zugeführten Proportionen von Wasser, anorganischer Base und 5,5-Dimethylhydantoin so sind, dass

A) wenn die anorganische Base ein einwertiges Kation aufweist, 1,0 bis 1,5 Mol 5,5-Dimethylhydantoin und 2,0 bis 3,0 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen, und

B) wenn die Base ein zweiwertiges Kation aufweist, 1,0 bis 1,5 Mol 5,5-Dimethylhydantoin und 1,0 bis 1,5 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen.

106. Verfahren nach Anspruch 101, bei dem das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel Brom,

Chlor, Bromchlorid oder eine Kombination von irgendwelchen zwei oder allen drei von ihnen ist und in I) der flüssigen Phase der wässrigen Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

107. Verfahren nach Anspruch 101, bei dem das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel ein Alkalimetallbromid oder Erdalkalimetallbromid und Chlor, ein Hypochloritsalz oder eine wässrige Hypochloritlösung in Mengen ist, die ausreichen, um in situ Brom zu erzeugen, und, wenn Chlor verwendet wird, in I) das Chlor der wässrigen Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

108. Verfahren nach Anspruch 101, bei dem das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel Brom ist, und in I) der wässrigen Reaktionsmischung das Brom unter der Oberfläche zugeführt wird.

109. Verfahren nach Anspruch 108, bei dem das Brom als Mischung von Bromdampf und mindestens einem Inertgas zugeführt wird.

110. Verfahren nach Anspruch 101, bei dem die anorganische Base und das 5,5-Dimethylhydantoin entweder als separate Lösungen oder Aufschlämmungen oder als einzelne Lösung oder Aufschlämmung in Wasser zugeführt werden.

111. Verfahren nach Anspruch 110, bei dem die zur Bildung der Lösung, Lösungen, Aufschlämmung und/oder Aufschlämmungen verwendete anorganische Base ein wasserlösliches basisches Salz oder Oxid eines Alkalimetalls oder Erdalkalimetalls ist.

112. Verfahren nach Anspruch 101, bei dem die zur Bildung der Lösung, Lösungen, Aufschlämmung und/oder Aufschlämmungen verwendete anorganische Base im Wesentlichen aus Natriumoxid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumoxid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumbicarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid oder einer Mischung von irgendwelchen zwei oder mehr von ihnen besteht.

113. Verfahren nach Anspruch 110, bei dem die Temperatur der wässrigen Reaktionsmischung im Bereich von 40 bis 60°C liegt, und, wenn das gesamte oder ein Teil des Bromierungsmittels und/oder Chlorierungsmittels in Form eines Dampfes vorliegen, in I) mindestens der Dampf der flüssigen Phase der Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird, und wobei die zugeführten Proportionen an Wasser, anorganischer Base und 5,5-Dimethylhydantoin so sind, dass:

A) wenn die anorganische Base ein einwertiges Kation aufweist, 0,5 bis 2,5 Mol 5,5-Dimethylhydantoin und 1,0 bis 5, 0 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen, und

B) wenn die Base ein zweiwertiges Kation aufweist, 0,5 bis 2,5 Mol 5,5-Dimethylhydantoin und 0,5 bis 2,5 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen.

114. Verfahren nach Anspruch 113, bei dem das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel Brom ist, und in I) der flüssigen Phase der wässrigen Reaktionsmischung das Brom unter der Oberfläche zugeführt wird.

115. Verfahren nach Anspruch 114, bei dem das Brom als Mischung von Bromdampf und mindestens einem Inertgas zugeführt wird.

116. Verfahren nach Anspruch 113, bei dem die zugeführten Proportionen von Wasser, anorganischer Base und 5,5-Dimethylhydantoin so sind, dass

A) wenn die anorganische Base ein einwertiges Kation aufweist, 1,0 bis 1,5 Mol 5,5-Dimethylhydantoin und 2,0 bis 3,0 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen, und

B) wenn die Base ein zweiwertiges Kation aufweist, 1,0 bis 1,5 Mol 5,5-Dimethylhydantoin und 1,0 bis 1,5 Mol der Base pro Liter Wasser vorliegen.

117. Verfahren nach Anspruch 116, bei dem das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel Brom ist, und in I) der flüssigen Phase der wässrigen Reaktionsmischung das Brom unter der Oberfläche zugeführt wird.

118. Verfahren nach Anspruch 117, bei dem das Brom als Mischung von Bromdampf und mindestens einem Inertgas zugeführt wird.

119. Verfahren nach Anspruch 78, bei dem die Verbindung, die in dem Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, ein cyclisches Amid oder ein cyclisches Imid ist.

120. Verfahren nach Anspruch 13 oder 78, das adiabatisch und mit Durchmischen der wässrigen Reakti-

onsmischung durchgeführt wird.

121. Verfahren nach Anspruch 100 oder 101, bei dem das Halogen Brom ist und bei dem die Rate, mit der die Zuführungen zugeführt werden, so ist, dass die Farbe der Reaktionsmischung gelb bis rötlichgelb ist.

122. Verfahren nach einem der Ansprüche 78, 93, 96 oder 119, bei dem die zugeführten Proportionen des Bromierungsmittels und/oder Chlorierungsmittels und der Verbindung, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, so sind, dass sie im Bereich von 1,9 bis 2,1 Halogenatomen pro zu halogenierender halogenierbarer Amido- oder Imidogruppe liegen.

123. Verfahren nach einem der Ansprüche 101, 102, 106, 107, 110, 113, 116 und 117, bei dem die zugeführten Proportionen an Halogen und 5,5-Dimethylhydantoin so sind, dass sie im Bereich von 3,8 bis 4,2 Halogenatomen pro Molekül 5,5-Dimethylhydantoin liegen.

124. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem

- a) einem Reaktor gleichzeitig (i) Wasser, anorganische Base und die Verbindung zugeführt werden, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, wobei diese Komponenten separat und/oder in irgendeiner Kombination/irgendwelchen Kombinationen zugeführt werden, und (ii) eine separate Zuführung eines Bromierungsmittels in Proportionen zugeführt werden, so dass 1) mindestens ein Amido- oder Imidostickstoffatom durch ein Bromatom substituiert wird, 2) während der gesamten oder im Wesentlichen der gesamten Zeit, in der das gleichzeitige Zuführen erfolgt, das Produkt in der flüssigen Phase einer wässrigen Reaktionsmischung ausfällt, in der der pH-Wert kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich im Bereich von 5,5 bis 8,5 gehalten wird, und 3) eine wässrige Lösung des anorganischen Bromidsalz-Coprodukts gebildet wird;
- b) Niederschlag von der wässrigen Lösung getrennt wird, und
- c) das anorganische Bromidsalz-Coprodukt in der Lösung unter Bildung von elementarem Brom oxidiert wird.

125. Verfahren nach Anspruch 124, bei dem die Oxidation unter Verwendung von Chlor bewirkt wird.

126. Verfahren nach Anspruch 124, bei dem der pH-Wert im Bereich von 6,5 bis 8,5 liegt.

127. Verfahren nach einem der Ansprüche 124 bis 126, bei dem die Verbindung, die mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, ein 5,5-Dialkylhydantoin ist, die anorganische Base ein wasserlösliches basisches Salz oder Oxid eines Alkalimetalls oder Erdalkalimetalls ist, und das Bromierungsmittel Brom ist, das der flüssigen Phase der wässrigen Reaktionsmischung unter der Oberfläche zugeführt wird.

128. Verfahren nach Anspruch 124, bei dem die Verbindung, die im Molekül mindestens ein halogenierbares Amido- oder Imidostickstoffatom aufweist, 5,5-Dimethylhydantoin ist, der pH-Wert im Bereich von 6,8 bis 7,2 gehalten wird und die Temperatur der Reaktionsmischung im Bereich von 40 bis 60°C gehalten wird.

129. Verfahren nach Anspruch 124, bei dem die Zuführungen in a) so zugeführt werden, dass die Farbe der wässrigen Reaktionsmischung gelb bis rötlichgelb ist.

130. Verfahren nach einem der Ansprüche 13, 43 oder 58, bei dem das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel ein Bromierungsmittel ist, wodurch eine wässrige Lösung des Coprodukts anorganisches Bromidsalz gebildet wird, Niederschlag von der wässrigen Lösung getrennt wird und das anorganische Bromidsalz-Coprodukt in der Lösung unter Bildung von elementarem Brom oxidiert wird.

131. Verfahren nach Anspruch 78, bei dem das Bromierungsmittel und/oder Chlorierungsmittel ein Bromierungsmittel ist, wodurch anorganisches Bromidsalz Coprodukt in der wässrigen Reaktionsmischung gebildet wird, wobei das anorganische Bromidsalz in der wässrigen Lösung, die nach Entfernung des Niederschlags resultiert, unter Bildung von elementarem Brom oxidiert wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen