



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 253 423 A1

4(51) C 07 D 251/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 295 342 4

(22) 17.10.86

(44) 20.01.88

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

(72) Voigt, Dietrich, Dr. Dipl.-Chem.; Heynisch, Eberhard, Dipl.-Ing.; Schmidt, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Beckhaus, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Kießling, Wolf, Dr. Dipl.-Chem.; Baumann, Wolfgang; Werner, Wilfried; Franke, Peter, Dipl.-Ing., DD

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

(57) Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin durch Acetylierung von 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin mit Sulfoessigsäure, bei dem die Sulfoessigsäure im Acetylierungsgemisch hergestellt und die Acetylierungstemperatur durch die gezielte Zugabe von Mutterlauge und/oder Essigsäure kontrolliert wird. Die Acetylierung des 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazins läßt sich dadurch mit hoher Geschwindigkeit bei Begrenzung der Reaktionstemperatur auf 378 bis 388 K durchführen und es wird ein Endprodukt mit einem hohen Aktivsubstanzegehalt und Pulverweißgrad erhalten, das ohne weitere Reinigung in Waschmittel eingearbeitet werden kann.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) durch die Umsetzung von 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DHT) mit Acetanhydrid in Gegenwart von aus Schwefelsäure und Acetanhydrid hergestellter Sulfoessigsäure unter Rückführung der nach der Isolierung von DADHT aus dem Acetylierungsgemisch angefallenen Mutterlauge, **dadurch gekennzeichnet**, daß zu einem in turbulenter Bewegung befindlichen Gemisch aus DHT, Acetanhydrid, Essigsäure und/oder Mutterlauge aus der DADHT-Herstellung, wobei die Verhältnisse Acetanhydrid/DHT 2,0 bis 2,6 (Mol) und Acetanhydrid/Summe aus Essigsäure und Mutterlauge 0,3 bis 1,0 (Vol.-T.) betragen, die zur Bildung der Sulfoessigsäure notwendige Menge Schwefelsäure für ein Schwefel/DHT-Verhältnis von 0,03 bis 0,1 (Mol) bei Temperaturen von 320 bis 360 K direkt und als Gesamtmenge zugegeben wird, der dabei auftretende schnelle Temperaturanstieg durch die Zugabe weiterer Essigsäure und/oder Mutterlauge in einer Menge von 30 bis 100 %, bezogen auf die Summe der bereits im Acetylierungsgemisch befindlichen Mutterlauge und Essigsäure, auf 378 bis 388 K begrenzt wird und anschließend die Reaktionstemperatur ohne äußere Energiezufuhr über 2 bis 6 Stunden zwischen 360 und 385 K gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zur Begrenzung der maximal zulässigen Temperatur in dem Acetylierungsgemisch zugesetzte Menge Essigsäure und/oder Mutterlauge auf einmal oder in Teilmengen, vorzugsweise jedoch kontinuierlich über den Zeitraum der exothermen Acetylierungsreaktion zugegeben werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die dem Acetylierungsgemisch zugesetzte Mutterlauge einen Acetanhydridgehalt von 0 bis 10 Ma.-% und einen Verdampfungsrückstand von 8 bis 25 Ma.-% sowie einen Schwefelgehalt von mindestens 0,40 Ma.-% besitzt, wobei 65 bis 98 % des Schwefels als Sulfoessigsäure vorliegen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (im folgenden als DADHT bezeichnet) durch Acetylierung von 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (im folgenden als DHT bezeichnet). DADHT ist ein wirksamer Aktivator für peroxidische Bleichmittel und gibt damit ausgerüsteten Waschmitteln eine sehr gute Bleichwirkung auch im Niedrigtemperaturbereich.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

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

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

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

Weiterhin ist es bekannt, DHT mit Acetanhydrid in Gegenwart von Sulfoessigsäure als Katalysator zu acetylieren. Die Sulfoessigsäure muß dazu als Lösung in Acetanhydrid und/oder Essigsäure bei sorgfältiger Beachtung der Temperaturführung über das Zwischenprodukt Acetylschwefelsäure gesondert hergestellt werden (DD-PS 229696). Trotz des aufwendigen Temperaturregimes bei der Umsetzung von Schwefelsäure mit Acetanhydrid entstehen durch die Wechselwirkung zwischen Acetanhydrid und Acetylschwefelsäure dunkel gefärbte Sulfoessigsäurelösungen und schließlich dunkel gefärbte Acetylierungsprodukte, die einer Nachreinigung bedürfen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, für die Acetylierung von DHT mit Acetanhydrid eine einfache Arbeitsweise anzugeben, die für die Katalysatorherstellung aufwendige Manipulationen vermeidet und ein helles, ohne eine weitere Reinigung als Bleichmittelaktivator verwertbares DADHT liefert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, bei der Acetylierung von DHT mit Acetanhydrid die Herstellung und Zugabe der katalytisch wirksamen Sulfoessigsäure zu dem Acetylierungsgemisch so zu gestalten sowie die Temperatur bei der Acetylierung so zu führen, daß die Bildung von dunkel gefärbten Zersetzungs- und Reaktionsprodukten praktisch unterbleibt. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von DADHT durch Umsetzung von DHT mit Acetanhydrid in Gegenwart von aus Schwefelsäure und Acetanhydrid hergestellter Sulfoessigsäure unter Rückführung der nach der Isolierung von DADHT aus dem Acetylierungsgemisch anfallender Mutterlauge erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zu einem in turbulenter Bewegung befindlichen Gemisch aus DHT, Acetanhydrid, Essigsäure und/oder Mutterlauge aus der DADHT-Herstellung, wobei die Verhältnisse Acetanhydrid/DHT 2,0 bis 2,6 (Mol) und Acetanhydrid/Summe aus Essigsäure und Mutterlauge 0,3 bis 1,0 (Vol.-%) betragen, die zur Bildung der Sulfoessigsäure notwendige Menge Schwefelsäure für ein Schwefel/DHT-Verhältnis von 0,03 bis 0,10 (Mol) bei Temperaturen von 320 bis 360 K direkt und als Gesamtmenge zugegeben wird, der dabei auftretende schnelle Temperaturanstieg durch die Zugabe weiterer Essigsäure und/oder Mutterlauge in einer Menge von 30 bis 100 Vol.-%, bezogen auf die Summe der bereits im Acetylierungsgemisch befindlichen Essigsäure und Mutterlauge, auf 378 bis 388 K begrenzt wird und anschließend die Reaktionstemperatur ohne äußere Energiezuführung über 2 bis 6 Stunden zwischen 360 bis 385 K gehalten wird.

Die Zugabe der Mutterlauge und/oder Essigsäure zur Begrenzung der maximalen Temperatur in dem Acetylierungsgemisch kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowohl als Gesamtmenge als auch in Teilmengen erfolgen. Besonders vorteilhaft für eine geringen Schwankungen unterworfenen Temperaturführung ist die kontinuierliche Zugabe der Mutterlauge und/oder Essigsäure über die Periode des stark exothermen Verlaufs der Acetylierung bei oder unter der höchstzulässigen Temperatur, so daß die Temperatur über einen längeren Zeitraum konstant gehalten wird und die Reaktion mit hoher Geschwindigkeit abläuft. Die vorzugsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Verdünnung des Reaktionsgemisches und zur Einstellung der Acetylierungstemperatur verwendete Mutterlauge enthält 0 bis 10 Ma.-% Acetanhydrid, mindestens 0,40 Ma.-% Schwefel und einen Verdampfungsrückstand von 8 bis 25 Ma.-%. 65–68% des Schwefels sind als Sulfoessigsäure in der Mutterlauge vorhanden.

Die Zugabe der Schwefelsäure zu dem Acetylierungsgemisch zur Bildung der Sulfoessigsäure in denselben wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne zeitliche Verzögerung und ohne äußere Energiezufuhr durchgeführt, um die hohe Lösungs- und Reaktionswärme der Schwefelsäure für einen schnellen Ablauf der Bildung der Acetylschwefelsäure und ihrer Umlagerung zu Sulfoessigsäure zu nutzen, und durch die Zugabe von Mutterlauge bereits in diesem Stadium, falls erforderlich, korrigierend auf den Temperaturverlauf einwirken zu können.

Für die Acetylierung von DHT nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise Einsatzprodukte einer technischen Qualität verwendet, also DHT mit einem Gehalt von mindestens 85 Ma.-%, Acetanhydrid mit einem Gehalt von ca. 94 Ma.-% und 96%ige Schwefelsäure.

Die Aufarbeitung der Acetylierungsgemische nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt auf bekannte Weise. Das Acetylierungsgemisch wird auf mindestens 308 K abgekühlt, das DADHT mittels einer Zentrifuge von der Mutterlauge abgetrennt, einmal mit Essigsäure auf der Zentrifuge gewaschen und nach dem Ausschälen getrocknet. Das isolierte DADHT wird analytisch durch die Bestimmung des Acetylierungsgrades (berechnet als DADHT; durch Verseifung des acetylierten DHT mit überschüssiger Natronlauge und Titration der überschüssigen Lauge mit Bromthymolblau), des Aktivsubstanzegehaltes (nach der Perboratmethode), des Pulverweißgrades und des Schwefelgehaltes charakterisiert.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

In einem mit einem Heizmantel ausgerüsteten, emaillierten Rührwerk mit einem Betriebsinhalt von 650 l wurden in einem Gemisch von 220 l Acetanhydrid (94 Ma.-% Acetanhydrid, Rest Essigsäure) und 120 l Mutterlauge der DADHT-Herstellung (Gehalt an Acetanhydrid 5,6 Ma.-%, Verdampfungsrückstand 17,5 Ma.-%, Schwefel 0,44 Ma.-%, davon 92,1% Sulfoessigsäure) 110 kg DHT (DHT-Gehalt 89,0 Ma.-%) durch turbulentes Rühren (Impeller-Rührer mit Stromstörer) gleichmäßig verteilt. Dieses Gemisch wurde auf 351 K aufgeheizt und beim Erreichen dieser Temperatur die Energiezufuhr (Dampf) abgestellt.

Anschließend wurden sofort 2,5 l Schwefelsäure (96%ig) zu dem Acetylierungsgemisch dosiert. Die Temperatur steigt nach der Zugabe der Schwefelsäure innerhalb von 35 Minuten auf 381 K an und das Acetylierungsgemisch wird bei dieser Temperatur durch die gleichmäßige, über 65 Minuten verteilte Zugabe von 110 l Mutterlauge (Zusammensetzung: vgl. oben!) (100 l/h) gehalten. Beim Abschluß der Mutterlaugezugabe betrug die Temperatur im Acetylierungsgemisch 379 K. Anschließend hält sich die Temperatur ohne äußeren Eingriff bei 379 bis 374 K über einen Zeitraum von 140 Minuten. Die Reaktionszeit betrug, gerechnet von Zeitpunkt der Schwefelsäurezugabe, insgesamt 4 Stunden.

Nach Abkühlen des Acetylierungsgemisches auf 307 K, Abtrennen des DADHT mit einer Zentrifuge und anschließendem Trocknen in einem Vakuumschauftrockner wurden 161 kg DADHT mit folgenden Analysendaten isoliert:

Acetylierungsgrad	92,8 %
Aktivsubstanzegehalt	91,2 %
Schwefelgehalt	0,04 Ma.-%
Pulverweißgrad	92 % (Korngröße — 0,2 mm)

Die Ausbeute betrug 86,7 Mol.-%.

Ausführungsbeispiel 2 bis 6

Die Arbeitsweise bei den Ausführungsbeispielen 2 bis 6 entspricht der des Ausführungsbeispiels 1, die dazugehörigen Bedingungen und Ergebnisse enthält die Tabelle 1.

Tabelle 1

Ausführungsbeispiel	2	3	4	5	6
Einsatzprodukte					
DHT Gehalt Ma.-%	89,0	89,0	92,0	89,0	89,0
Menge kg	110	110	110	110	110
Acetanhydrid Gehalt Ma.-%	94	94	94	94	94
Menge 1	210	210	220	210	210
Mutterlauge Menge 1	80	140	80	120	130
mit Acetanhydrid Ma.-%	2,4	6,2	4,9	8,6	3,5
Verdampfungsrückstand Ma.-%	17,5	16,6	14,8	16,0	19,7
Schwefel Ma.-%	0,44	0,42	0,44	0,56	0,53
davon Sulfoessigsäure %	86,7	88,9	94,6	91,8	93,5
Essigsäure 1	—	—	60	—	—
H ₂ SO ₄ -Zugabe bei K	351	348	348	348	353
Menge 1	2,5	2,5	2,5	3,0	2,5
Zugabe weiterer Mutterlauge					
bei K	381	380	382	385	386
nach Minuten	25	70	65	40	55
Menge 1 gesamt	140	80	80	120	120
Zugabe in l/h	140	60	60	120	80
Nachreaktion					
Temperatur Beginn K	378	377	379	384	381
Ende K	372	371	374	375	377
Zeitdauer Minuten	155	90	95	140	95
DADHT-Isolierung bei K	308	306	308	301	304
DADHT Anfall Menge kg	159	162	166	162	166
Ausbeute Mol-%	85,6	86,7	86,6	87,6	87,5
Analysendaten					
Acetylierungsgrad %	92,9	93,4	94,2	94,0	92,9
Aktivsubstanz %	91,2	90,4	91,0	91,6	89,6
Schwefelgehalt % X 10 ⁻²	4	4	3	4	6
Pulverweißgrad %	84	93	93	90	88