



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 241 414 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 / 281 240 4

(22) 01.10.85

(44) 10.12.86

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD

(72) Thümmeler, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hoppe, Annette, Dipl.-Chem.; Jahn, Heinz; Ikier, Hendrik, Dipl.-Ing.; Kemter, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kryslak, Paul, Dipl.-Ing.; Nieß, Reinhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Steinke, Walter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Thust, Ulf, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD

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

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacetyl-hexahydro-1,3,5-triazin-2,4-dion durch Acetylierung von Hexahydro-1,3,5-triazin-2,4-dion mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist ein geringer Verbrauch an Essigsäureanhydrid bei kurzen Reaktionszeiten, hohen Ausbeuten und problemloser Aufarbeitung des pastös-viskosen Reaktionsproduktes. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß durch Zugabe von Essigsäure zum Reaktionsgemisch eine erhebliche Verbesserung der Ausbeute erreicht wird und die Aufbereitung durch technologisch günstige Lösungen wie Filtration und Destillation bzw. Extraktion erfolgt.

Erfindungsanspruch:

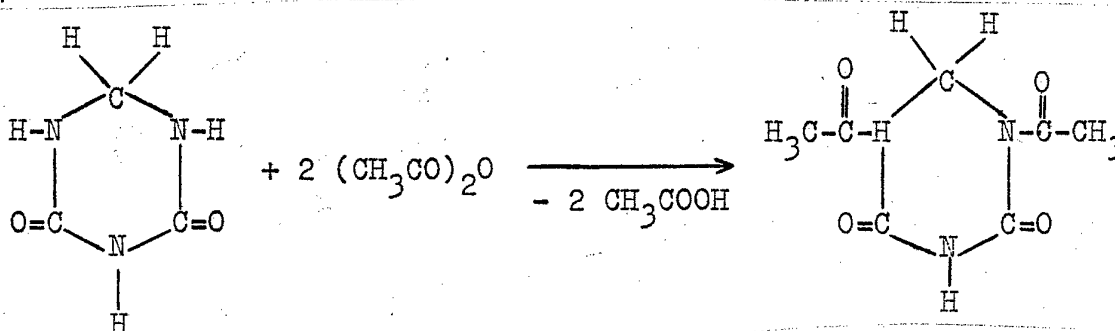
1. Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacetyl-hexahydro-1,3,5-triazin-2,4-dion durch Acetylierung von Hexahydro-1,3,5-triazin-2,4-dion mit Essigsäureanhydrid und Zugabe eines an sich bekannten Katalysators, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei einem molaren Verhältnis der Ausgangsstoffe von 1:2 bis 1:3 Essigsäure in einem molaren Verhältnis von 0,2:1 bis 3:1, bezogen auf das eingesetzte Essigsäureanhydrid, zugeführt, auf eine Starttemperatur von 40°C bis 100°C gebracht und nach erfolgter Reaktion das Zielprodukt nach an sich bekannten Methoden isoliert wird.
2. Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacetyl-hexahydro-1,3,5-triazin-2,4-dion nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Reaktionspartner gegebenenfalls zunächst mit bis zu 50% der Essigsäure versetzt und nach der Umsetzung die restliche Essigsäure zugesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacetyl-hexahydro-1,3,5-triazin-2,4-dion (nachfolgend als DADHT bezeichnet) durch Acetylierung von Hexahydro-1,3,5-triazin-2,4-dion (nachfolgend als DHT bezeichnet) mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators. DADHT kann als Aktivator für Peroxyverbindungen in Waschmitteln verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

N-Acetylierungen von Säureamiden werden im allgemeinen durch Reaktion mit Acetanhydrid in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels oder unter Verwendung von überschüssigem Acetanhydrid als Lösungs- bzw. Dispergiermittel sowie unter Zugabe eines sauren oder basischen Katalysators durchgeführt. So wird z. B. DHT nach Collect. czechoslov. chem. Commun. 27 (1962) 1562 mit einem 15fachen Überschuß an Acetanhydrid in 5stündiger Reaktion und mit 63%iger Ausbeute an DADHT überführt.



Bei dieser Methode wirken der hohe Acetanhydridüberschuß, die lange Reaktionszeit und die unbefriedigende Ausbeute einer Nutzung in technischen Dimensionen entgegen. Die Verringerung des zur Umsetzung verwendeten Acetanhydrids auf die stöchiometrisch erforderliche Menge führt zu einer pastösen, nicht mehr rührbaren Masse.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur technischen Acetylierung von DHT bereitzustellen, durch welches bei relativ geringem Überschuß an Acetanhydrid und bei kurzen Reaktionszeiten DADHT in hoher Ausbeute gewonnen werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacetyl-hexahydro-1,3,5-triazin-2,4-dion durch Acetylierung von Hexahydro-1,3,5-triazin-2,4-dion mit Essigsäureanhydrid zu finden, wobei das Zielprodukt auf einfachem Wege ohne großen technischen Aufwand in hohen Ausbeuten isoliert werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Hexahydro-1,3,5-triazin-2,4-dion und Essigsäureanhydrid in einem molaren Verhältnis der Ausgangsstoffe von 1:2 bis 1:3 mit Essigsäure in einem molaren Verhältnis von 0,2:1 bis 3:1, bezogen auf das eingesetzte Essigsäureanhydrid, versetzt, auf eine Starttemperatur von 40°C bis 100°C gebracht, und das Zielprodukt nach beendeter Reaktion nach an sich bekannten Methoden isoliert wird. DHT und Essigsäureanhydrid können auch gegebenenfalls zunächst mit bis zu 50% der Essigsäure versetzt werden. Nach der Umsetzung wird die restliche Essigsäure zugesetzt. Vorzugsweise gibt man erst 10 bis 30% der Essigsäure zu und nach Beendigung der Reaktion wird die restliche Essigsäure zugesetzt.

Als Katalysatoren eignen sich bekanntermaßen konz. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Perchlorsäure oder auch wasserfreies Natriumacetat.

Nach Beendigung der Reaktion kann das acetylierte Produkt aus der Reaktionsmasse isoliert werden, indem die gesamte Essigsäure abdestilliert wird, und so einer Wiederverwendung zugeführt werden kann. Es ist auch möglich, die Essigsäure nur teilweise abzudestillieren. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und abgetrennt. Je nach der Konzentration in der Mutterlauge wird die Essigsäure durch Destillation oder Extraktion, beispielsweise mit Ethylacetat, zurückgewonnen. Bei Anwendung saurer Katalysatoren erfolgt deren Neutralisation. Die erfindungsgemäße Zugabe der Essigsäure führte zu einer

erheblichen Verbesserung der Rührfähigkeit, so daß keine aufwendigen Spezialapparaturen, wie z. B. Knetter, Extruder u. a. verwendet werden müssen. Das Zielprodukt fällt nicht mehr in viskos-pastöser Form an, sondern läßt sich mit handelsüblichen Rührgefäßen umsetzen.

Eine weitere Aufarbeitungsmöglichkeit besteht darin, daß durch Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch eine Suspension hergestellt wird, deren Feststoffanteil 20–35% beträgt. Nach Fest-Flüssig-Trennung erfolgt die Trocknung des wasserfeuchten DADHT.

Durch die Verbesserung der Rührfähigkeit steigen die Ausbeuten an DADHT ganz erheblich. Sie liegen 20–35% höher als in schon bekannten Verfahren. Dieser Effekt ist um so überraschender, da Essigsäure als Reaktionsprodukt der Acetylierung von DHT die Reaktion in Richtung der Ausgangsstoffe zurückdrängen sollte. Außerdem tritt durch die Zugabe der Essigsäure eine erhebliche Verkürzung der Reaktionszeiten ein.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 dient als Vergleich gegenüber den erfindungsgemäßen Beispielen 2 bis 5. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Beispiele zusammengefaßt.

Tabelle 1

Bei allen Versuchen wurden jeweils 23 Gew.-Teile DHT mit 45 Gew.-Teilen Acetanhydrid (Molverhältnis 1:2,2) in Gegenwart von 2,2 Gew.-Teilen konz. Schwefelsäure oder 1,8 Gew.-Teilen wasserfreiem Natriumacetat (Beispiel 4) zur Reaktion gebracht.

Bei- spiel	Start- temp. (°C)	CH ₃ COOH- Zugabe Molverh. Essigsäure: Acetanhydrid	Reak- tions- temp. (°C)	Reak- tions- zeit (min)	Aufbe- reitung	Aus- beute (%)
1	40	—	95	45	Filtra- tion	65
2	55	0,6:1	100–110	30	Filtra- tion	86
3	40	0,2:1	100–105	25	Destilla- tion	95
4 A		0,2:1	118	120	Destilla- tion	92
4 B		0,2:1	118	120	Destilla- tion und Filtra- tion	87
5	80–100	3:1	110–115	60	Destilla- tion und Filtra- tion	89

Beispiel 1 Vergleichsbeispiel

Es werden 23 Gew.-Teile DHT und 45 Gew.-Teile Essigsäureanhydrid unter Rühren miteinander vermischt und auf 40°C erwärmt. Als Katalysator werden ca. 2,2 Gew.-Teile konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Durch die exotherme Reaktion steigt die Temperatur auf 95°C und es hat sich eine viskose-pastöse Reaktionsmischung gebildet, die sich bei Abkühlung verfestigt und durch mechanisches Rühren nicht mehr bewegt werden kann.

Nach 45 min wird mit Wasser aufgerührt, der Schwefelsäureanteil mit 9 Gew.-Teilen 20%iger Natronlauge neutralisiert, abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 100°C–120°C getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 25,9 Gew.-Teile DADHT, das entspricht 65% der Theorie.

Beispiel 2

Zu einer Suspension von 23 Gew.-Teilen DHT und 45 Gew.-Teilen Essigsäureanhydrid werden 6,6 Gew.-Teile Essigsäure gegeben und auf 55°C erhitzt. Nach Zugabe von 2,2 Gew.-Teilen konzentrierter Schwefelsäure steigt die Temperatur auf 105°C. Die Acetylierung wird bei 100°C–110°C fortgesetzt und ist nach 30 min beendet. Während der Abkühlung auf etwa 20°C–30°C werden weitere 9,3 Gew.-Teile Essigsäure zugefügt. Es wird nun so viel Wasser zugegeben, daß nach erfolgter Neutralisation der Schwefelsäure mit 9 Gew.-Teilen 20%iger Natronlauge eine Suspension entsteht, deren Feststoffanteil etwa 25% beträgt. Die Mutterlauge wird abgesaugt, der Filterkuchen mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 100°C–120°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 34,3 Gew.-Teile DADHT entsprechend 86% der Theorie.

Beispiel 3

Es werden 23 Gew.-Teile DHT, 45 Gew.-Teile Essigsäureanhydrid und 5,3 Gew.-Teile Essigsäure unter Rühren miteinander vermischt und auf eine Starttemperatur von 40°C vorgeheizt. Als Katalysator werden 2,2 Gew.-Teile konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Die Temperatur steigt auf 98°C. Die Acetylierung wird bei 100°C–105°C fortgesetzt und ist nach 25 min beendet. Nach Abkühlung auf 20°C–30°C und Zugabe von 3,9 Gew.-Teilen Essigsäure wird die Schwefelsäure mit 3,6 Gew.-Teilen 50%iger Natronlauge neutralisiert. Das überschüssige Acetanhydrid wird dabei hydrolysiert und die gesamte Essigsäure aus dem

Reaktionsgemisch bei 5 bis 30 kPa und 40°C bis 80°C abdestilliert. Das zu etwa 8 % enthaltene Natriumsulfat kann im Endprodukt für bestimmte Anwendungszwecke verbleiben.

Die Ausbeute beträgt 37,9 Gew.-Teile DADHT, das entspricht 95 % der Theorie.

Beispiel 4

Eine Suspension von 23 Gew.-Teilen DHT, 45 Gew.-Teilen Essigsäureanhydrid, 5,3 Gew.-Teilen Essigsäure und 1,8 Gew.-Teilen wasserfreiem Natriumacetat wird 2 Stunden unter Rückfluß gerührt.

Die Aufarbeitung erfolgt nach zwei Methoden.

Methode A

Der Überschuß an Acetanhydrid und die Essigsäure werden i. Vak. vollständig aus der Reaktionsmischung abdestilliert (vgl. Bsp. 3).

Die Ausbeute beträgt 36,7 Gew.-Teile DADHT entsprechend 92 % der Theorie.

Methode B

Die Essigsäure wird nicht vollständig abdestilliert. Der verbleibende Sumpf, bestehend aus DADHT, Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Natriumacetat, wird mit Wasser aufgenommen und das DADHT durch Filtration und Trocknung gewonnen. Das so hergestellte Produkt ist sauberer als bei vollständigem Abdestillieren der Essigsäure. Diese Methode bietet sich auch als Alternative für Beispiel 3 an.

Die Ausbeute beträgt 34,7 Gew.-Teile DADHT entsprechend 87 % der Theorie.

Beispiel 5

Eine Suspension von 23 Gew.-Teilen DHT, 79 Gew.-Teilen Essigsäure und 45 Gew.-Teilen Essigsäureanhydrid wird auf etwa 80°C–100°C erhitzt und 2,2 Gew.-Teile konz. Schwefelsäure langsam zugegeben. Danach wird die Reaktionsmischung 1 h bei 110 bis 115°C unter Rückfluß gerührt.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt entsprechend Beispiel 4 B, wobei der Schwefelsäureanteil auf 9 Gew.-Teilen 20%iger Natronlauge neutralisiert wird.

Die Ausbeute beträgt 35,5 Gew.-Teile DADHT entsprechend 89 % der Theorie.
