



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 D 235/26

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENT SCHRIFT A5

11

629 193

21 Gesuchsnummer:	3526/77	73 Inhaber:	Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE)
22 Anmeldungsdatum:	21.03.1977		
30 Priorität(en):	24.03.1976 DE 2612391	72 Erfinder:	Dr. Hartmut Heise, Bad Soden/Taunus (DE) Dr. Bernd Leibmann, Darmstadt (DE) Dr. Dieter Mörl, Liederbach/Taunus (DE) Dr. Eberhard Ritter, Walldorf (DE) Dr. Wilfried Sahn, Kelkheim (DE)
24 Patent erteilt:	15.04.1982		
45 Patentschrift veröffentlicht:	15.04.1982	74 Vertreter:	Brühwiler & Co., Zürich

54 Verfahren zur Herstellung von 5-Acetoacetylaminobenzimidazolon.

57 5-Acetoacetylaminobenzimidazolon-(2) wird aus 5-Aminobenzimidazolon-(2) und Diketen in Wasser hergestellt. Dabei wird eine Lösung von 5-Aminobenzimidazolon-(2) oder eines seiner Salze in Wasser kontinuierlich mit Diketen umgesetzt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 5-Acetoacetylaminobenzimidazol-(2) aus 5-Aminobenzimidazol-(2) und Diketen in Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung von 5-Aminobenzimidazol-(2) oder eines seiner Salze in Wasser kontinuierlich mit Diketen umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Diketen im Überschuss eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein 5- bis 10molprozentiger Diketenüberschuss eingehalten wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur 30 bis 100°C beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur 60 bis 95°C beträgt.

Es wurde bereits ein Verfahren zur Herstellung von 5-Acetoacetylaminobenzimidazol-(2) durch Umsetzung von 5-Aminobenzimidazol-(2) mit Diketen vorgeschlagen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das 5-Aminobenzimidazol-(2) in Form eines Salzes einer Säure mit einem pKa-Wert von 1 bis 7 in wässriger Lösung eingesetzt wird (DT-OS 25 18 922). Diese Arbeitsweise liefert zwar ein qualitativ hochwertiges Reaktionsprodukt, ist jedoch verfahrenstechnisch noch unbefriedigend. Da infolge einer Konkurrenzreaktion aus Diketen und heissem Wasser Kohlendioxid entsteht, kommt es nämlich bei dem sehr schnellen Diketen-Einlauf zu einer momentanen heftigen Kohlendioxidentwicklung, verbunden mit einem starkem Schäumen des Reaktionsgemisches und Aufräumen des Reaktionsproduktes. Das hat zur Folge, dass

1. aus sicherheitstechnischen Gründen nur relativ kleine Ansätze durchgeführt werden können,

2. zur Aufnahme des Schaumvolumens unverhältnismässig grosse Reaktionsgefässe notwendig sind und

3. die Reinigung des Abgasstosses einen hohen technischen Aufwand erfordert.

Es wurde nun gefunden, dass man 5-Acetoacetylaminobenzimidazol-(2) in ausgezeichneter Qualität und ohne die oben aufgezählten Nachteile erhält, wenn die Diketenisierung der vorzugsweise heissen wässrigen Lösung von 5-Aminobenzimidazol-(2) oder eines seiner Salze kontinuierlich durchgeführt wird.

Im folgenden werden zweckmässige Ausgestaltungen der Erfindung beschrieben:

Die Reaktionskomponenten Diketen und wässrige 5-Aminobenzimidazol- oder 5-Aminobenzimidazolsalzlösung werden gleichzeitig und kontinuierlich in einen Reaktor eingespeist und gut durchmischt. In dem Masse, wie die Reaktionskomponenten zugeführt werden, wird dem Reaktionsgemisch eine Teilmenge, in der das Reaktionsprodukt kristallin suspendiert vorliegt, entzogen. Die Isolierung des kristallinen Endproduktes kann anschliessend diskontinuierlich oder auch vorteilhaft kontinuierlich erfolgen.

Als Reaktor eignen sich vorzugsweise Rührgefässe aus inerten Werkstoffen wie z.B. Glas, Email oder Edelstahl, die mit wirksamen Rührern ausgestattet sind. Die Zuführung der Reaktionskomponenten kann auf verschiedene Weise erfolgen: Ein bevorzugtes Verfahren ist es, die Lösung der Ausgangsbasis durch einen Bodenstein und das Diketen durch einen Deckelstein einlaufen zu lassen. Die Produktentnahme erfolgt in einfacher Weise durch Überlauf der Reaktions suspension durch einen Seitenstein.

Es können aber auch beide Komponenten vom Boden oder vom Deckel des Gefässes — getrennt oder schon ge-

mischt, unter oder auf die Flüssigkeitsoberfläche — gegeben werden. Ebenso kann die Produktentnahme vom Bodenauslauf her über einen Syphon, oder vom Deckel her mittels einer Tauchpumpe erfolgen.

5 Gute Ergebnisse erhält man auch im Strömungsrohr, vorzugsweise mit Einbauten, die als statische Mischer ausgebildet sind. Hierbei werden die beiden Flüssigkeitsströme durch konzentrisch angeordnete Rohre in das Strömungsrohr eingedüst, wobei vorzugsweise durch das innere Rohr Diketen 10 zufliesst, während die auf Reaktionstemperatur gehaltene Lösung der Ausgangsbasis durch den Ringspalt zugeführt wird. Das Strömungsrohr enthält zweckmässig so viele Misch-elemente, dass eine vollständige Durchmischung der Reaktanten gewährleistet ist. Es ist als Doppelmantelrohr ausgeführt und kann daher bei Bedarf geheizt oder gekühlt werden. 15

Ebenso eignet sich ein Kreislaufreaktor, d.h. ein Strömungsrohr ohne Einbauten mit Zwangsumlauf. Im einfachsten Fall kann man ein aus Rohren gebildetes stehendes 20 Rechteck verwenden, bei dem die beiden senkrechten Rohrstrecken als Wärmetauscher gebaut sind, so dass geheizt bzw. gekühlt werden kann. Das untere waagrechte Verbindungsrohr enthält die Baseneinspeisung und die Kreiselpumpe, durch die das Diketen eingebracht wird. Das obere waagrechte Rohrstück ist mit einer Entgasungsleitung und dem 25 Auslauf versehen. Die Zudosierung der heissen Basenlösung erfolgt, in Strömungsrichtung betrachtet, vor der Pumpe, in der die Vermischung mit Diketen stattfindet.

Die Diketenisierung kann auch in einer Kreiselpumpe 30 als Mischerteil und einem nachgeschalteten Reaktionsrohr mit Druckhalteventil durchgeführt werden.

Bei dieser Ausführung werden die Reaktantenströme axial in die schnelllaufende Kreiselpumpe eindosiert. Das an den Pumpenausgang angeflanschte Rohr ist am freien Ende 35 mit einem regelbaren Druckhalteventil versehen, so dass die Suspension durch einen Überdruck von 5-6 bar am Ausgasen gehindert wird. Hinter dem Druckhalteventil wird in den Nachrührkessel entspannt.

Die Dosierung der Reaktionskomponenten erfolgt über 40 geeignete Durchflusszähler wie z.B. Rotameter oder mittels Dosierpumpen, um ein genaues, gleichbleibendes Mischungsverhältnis zu gewährleisten.

Die kontinuierliche Diketenisierung wird im allgemeinen mit äquivalenten Mengen der Reaktionspartner oder bevorzugt mit einem leichten Diketenüberschuss (ca. 5-10 Mol-%) 45 durchgeführt. Die Überprüfung des Basenunter- oder -überschusses kann kontinuierlich potentiometrisch erfolgen.

Die Durchsatzgeschwindigkeit kann je nach Anforderung und in Abhängigkeit von der Apparategrösse schwanken.

50 Ein mittlerer Durchsatz von 0,25 bis 1 kMol/h kann leicht realisiert werden.

Bei den Löslichkeitsverhältnissen der Ausgangsbasis bzw. ihre Salze in Wasser bedeutet dieser Durchsatz Durchflussgeschwindigkeiten von ca. 1000 bis 4000 l/h.

55 Die Reaktion kann bei Temperaturen zwischen 30 und 100°C durchgeführt werden. Bevorzugt ist der Temperaturbereich zwischen 60 und 95°C.

Die Temperatur der eindosierten 5-Aminobenzimidazoln-lösung beträgt zweckmässig etwa 80 bis 100°C, um möglichst hohe Basenkonzentrationen durchsetzen zu können. 60 Die Temperaturregulierung erfolgt entweder durch Flächenkühlung oder -heizung (z.B. Mantel- oder Schlangenkühlung) oder aber bevorzugt durch Zudosierung von entsprechend temperiertem Wasser. Da die Basenlösung zweckmässig heiss eindosiert wird und ausserdem noch Reaktionswärme abgeführt werden muss, wird die Temperaturregulierung in der Regel mit einer entsprechenden Menge kaltem Wasser durchgeführt.

Zur Erreichung einer guten Qualität des Reaktionsproduktes hat es sich als günstig erwiesen, die Reaktionssuspension nicht gleich abzuschrecken, sondern noch eine Zeit lang bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise etwa bei 60 bis 80°C, zu belassen. Auf diese Weise kann das 5-Acetoacetylaminobenzimidazol in einer kristallisierten, gegenüber dem diskontinuierlichen Verfahren höher konzentrierten Form isoliert werden.

Auch bei der geschilderten Arbeitsweise kommt es zu einer Kohlendioxidentwicklung. Diese ist jedoch wegen der gleichbleibenden Konzentration der Reaktionspartner im Reaktor deutlich geringer als bei der diskontinuierlichen Reaktionsweise. Ausserdem verteilt sich die Gasentwicklung auf einen wesentlich längeren Zeitraum. Schaum oder ein Aufrahmen des Produkts werden im Kontinuum nicht beobachtet. Die Abluftreinigung kann ohne Aufwand in einer klein dimensionierten Natronlauge-Wäsche erfolgen.

Gleichzeitig kann infolge der geringeren Nebenreaktion mit Wasser die Diketen-Menge gegenüber dem diskontinuierlichen Verfahren reduziert werden.

Ein wesentlicher wirtschaftlicher Vorteil resultiert auch aus der Möglichkeit, hohe Produktmengen in kleinen Reaktionsvolumina durchsetzen zu können. Letzteres garantiert zusätzlich ein hohes Mass an Arbeitssicherheit.

Sofern Salze des 5-Aminobenzimidazol-(2) eingesetzt werden, kommen hierfür in erster Linie die in der DT-OS 25 18 922 genannten Säuren in Betracht.

In den folgenden Beispielen wurde technisch-reines Diketen (ca. 96%ig) eingesetzt.

Beispiele

Durch den Bodenstutzen eines 80-l-Glaskessels lässt man unter Rühren eine 90°C heisse geklärte Lösung von 150 kg 5-Aminobenzimidazol in 4200 l Wasser mit einer Geschwindigkeit von 2100 l/h einlaufen. Gleichzeitig dosiert man durch einen Deckelstutzen Diketen mit einer Geschwindigkeit von 50 l/h hinzu. Es bildet sich augenblicklich ein farblos Niederschlag von 5-Acetoacetylaminobenzimidazol. Die auf diese Weise entstehende Suspension läuft durch einen Seitenstutzen, der das Reaktionsvolumen auf 40 l begrenzt, in einen 8 m³ Edelstahl-Rührwerksbehälter, in dem 1000 l Wasser von 80°C vorgelegt wurden. Die Reaktionstemperatur im Glasgefäss wird durch Einsprühen von 5°C kaltem Wasser durch einen Sprühling auf die Suspensionsoberfläche zwischen 80 und 85°C gehalten (Wassermenge ca. 500-600 l/h). Nach beendeter Reaktion kühlt man das Reaktionsgemisch auf 40°C ab und isoliert das 5-Acetoacetylaminobenzimidazol auf einem geeigneten Filter.

Man erhält so 550 kg ca. 40%iges Reaktionsprodukt, das ohne weitere Reinigungsstufe direkt zur Pigmentsynthese verwendet werden kann.

In der Abluft können nach der Reinigung in der nachfolgend beschriebenen Waschkolonne keine luftfremden Bestandteile mehr nachgewiesen werden.

Fussgefäss: 1 m³, Waschturm: Höhe 2,50 m, NW. 150 mm, Füllung Raschig-Ringe, Waschflüssigkeit ca. 20 proz. wässrige Natronlauge, Umpumpgeschwindigkeit 5 m³/h.

Ähnlich gute Ergebnisse erhält man, wenn man die in der Tabelle beschriebenen Reaktionsbedingungen wählt, oder die Reaktion anstatt im Rührgefäss in einem Strömungsrohr mit Einbauten, im Kreislaufreaktor mit Zwangspumpen oder in einer Kreislumpumpe mit nachgeschaltetem Reaktionsrohr und Druckhalteventil durchführt.

TABELLE

lfd. Nr.	Ausgangsprodukt	Konzentration d. Ausgangsproduktes (kg/4200 l)	Einlaufgeschwindigkeit (l/h)	Diketen-Einlauf (l/h)	Reaktionstemperatur (°C)	(kg)	Ausbeute	
							Proz. Geh.	% d. Th.
1b)	5-Amino-benzimidazol	150	4000	100	80-85	610	34	89
1c)	5-Amino-benzimidazol	150	1000	25	82	430	49	90
1d)	5-Amino-benzimidazol	150	2000	50	60	580	35	87
1e)	5-Amino-benzimidazol	150	2000	50	94	520	40	89
1f)	Di-(5-aminobenzimidazol)-natriumphosphat	225*	2000	75	80-85	710	43	87
1g)	5-Amino-benzimidazolacetat	225*	2000	75	80-85	700	44	88
1h)	5-Amino-benzimidazolacetat	300*	2000	100	80-85	950	44	90
1i)	5-Amino-benzimidazolacetat	300*	1000	50	83	930	46	92
1j)	5-Amino-benzimidazolacetat	225*	2000	75	60	860	36	88

*) berechnet auf 5-Aminobenzimidazol