

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

- (61)  
(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 24 04 78  
(21) PV 2638-78  
(32) Právo přednosti od 27 04 77  
(31) (WP C 07 D/198 616)  
(33) Německá demokratická republika  
(40) Zveřejněno 31 01 80  
(45) Vydáno 01 02 83

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 07 D 251/10 ✓

(75)  
Autor vynálezu

BÖHM WOLFGANG dipl.-ing., HALLE-NEUSTADT  
ESSER GERHARD dr., LEUNA,  
FINDEISEN GERHARD dipl.-chem., HALLE-NEUSTADT,  
FRYDRYCH H.-JOACHIM dipl.-ing., MERSEBURG-SÜD,  
HAMMER LOTHAR, HALLE-NEUSTADT,  
HÖRINGKLEE WALTER dr., LEUNA,  
HOHM HANS-HELMUT dipl.-chem., HALLE-NEUSTADT,  
LICHTENFELD KLAUS dipl.-chem., LEUNA,

MAY GOTTHOLD dipl.-ing.,  
MÜLLER MARTIN ing., HALLE-NEUSTADT,  
NEUMANN RAINER dr., LEUNA,  
RAUE GUDRUN dr.,  
SCHÄFER ANTON dipl.-ing., MERSEBURG,  
STEINKE ULRICH dr., HALLE a  
WINTER HARALD dr., LEUNA (NDR)

(54) ZPŮSOB VÝROBY 2,4-DIOXOHEXAHYDRO-1,3,5-TRIAZINU

1

Vynález se týká způsobu výroby 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu, použitelného nepřímým způsobem pro výrobu sloučenin s baktericidními a fungicidními vlastnostmi nebo polymerů s velkou tepelnou stálostí. Dále je 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin vhodný jako pozvolná působící dusíkaté hnojivo.

Výroba 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu je v literatuře vícekrát popsána. Známé způsoby výroby však mají podstatné nedostatky, týkající se zejména výtěžku a čistoty.

Je známa výroba 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu působením 4,5 násobným množstvím koncentrované kyseliny chlorovodíkové na methylenbismočovinu (něm. pat. spis 479 349). Nedostatkem u tohoto způsobu je kromě použití velkých množství kyseliny chlorovodíkové, která je třeba odpařit, skutečnost, že se 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin získá v olejovité formě a teprve po působení vodou přechází do tuhého stavu. Údaje o výtěžku a čistotě nejsou v patentovém spise uvedeny.

Dále je známa výroba 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu zahřátím suché methylenbismočoviny na 150 až 230 °C.

V něm. pat. spise 694 823 je popsána výroba 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu zahříváním methylenbismočoviny na 100 až 230 °C ve vakuu bez údajů o čistotě a výtěžku.

Podle pat. spisu USA 3 470 175 se získá 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin z methylenbismočoviny nebo methylolbiuretu zahříváním 4 až 6 hodin na 195 °C, extrakcí reakční směsi

200 805

vroucí vodou a odpařením získaného filtrátu. Patentový spis rovněž neobsahuje údaje, pokud jde o výtěžek a čistotu.

Ostrogovič a kol. (Rev. Chim. (Bukurešť) 20 606 (1967) získali 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin zahříváním čisté methylenbismočoviny na 203 až 220 °C a překrytáním získaného produktu s 35 %ním výtěžkem.

Dále je známé dosáhnout odštěpení  $\text{NH}_2$  z methylenbismočoviny v inertním organickém kapalném zředovadle, jehož bod varu leží mezi 150 a 300 °C, zejména mezi 185 a 265 °C, několika hodinovým zahříváním na 150 až 300 °C (pat. spis USA 3 035 055). Získaný surový produkt se po oddělení zředovadla upravuje nízkovroucím rozpouštědlem a potom se překrytává k odstranění nerozpustných vedlejších produktů z vody. Podle tohoto způsobu se získá 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin s 67 až 76%ním výtěžkem.

Nedostatkem uvedeného způsobu je nákladná dodatečná úprava surového 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu k odstranění zředovadla a nerozpustných vedlejších produktů, jakož i při technickém použití nutné vrácení použitých organických rozpouštědel.

Obecným nedostatkem všech způsobů, používajících jako výchozí suroviny methylenbismočoviny, je skutečnost, že při tepelné úpravě vznikají ve značné míře nerozpustné polymethylenmočoviny.

2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin získaný z čisté methylenbismočoviny známými způsoby obsahuje jako podstatný vedlejší produkt kyselinou kyanurovou, která zřejmě vzniká z štěpných produktů methylenbismočoviny. Dělení 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu a kyseliny kyanurové překrytáváním z vody není v důsledku téměř stejných rozpustností bezevšeho proveditelné.

U známých způsobů, vycházejících z methylenbismočoviny, bylo jako metoda čištění pro surový 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin používáno pouze jednorázové překrytávání z vody. Protože tento postup není vhodný pro dalekosáhlé oddělení kyseliny kyanurové, získá se známými způsoby znečištěný 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin a tím se předstírá příliš velký výtěžek.

Konečně je známa výroba 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu katalytickou hydrogenací 5-azaauracilu (2,4-dioxotetrahydro-1,3,5-triazinu) (A. PÍSKALA, J. GUT, Coll. Czech. Chem. Comm. 26 2519-29 (1961). 5-azaauracil je dostupný například kondenzací biuretu s ethylesterem kyseliny mravenčí nebo cyklizací  $\text{N,N}'$ -dikarbomoylformamidinu.

Nedostatkem uvedeného způsobu je, že 5-azaauracil, sloužící jako výchozí produkt, je vyrobitelný jen obtížně a s poměrně špatným výtěžkem a v technickém měřítku není k dispozici.

Cílem vynálezu je vyrábět 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin jednoduchým způsobem z dostupných základních surovin velkovýroby s velkými výtěžky.

Vznikl tím úkol nalézt vhodné výchozí suroviny a reakční parametry a potlačit vznik vedlejších produktů.

Podle vynálezu je shora uvedený úkol řešen tím způsobem, že se sloučeniny obsahující formaldehyd, jako methylenbismočovina nebo dimethylolmočovina nebo tuhé močovinoformaldehydové kondenzační produkty nebo směsi močoviny a paraformaldehydu nebo hexamethylentetramin nebo zbytky po odpaření roztoků močoviny a formaldehydu, podrobí při teplotách 100 až 300 °C

kontinuálně nebo diskontinuálně reakci v přítomnosti močoviny, přičemž molový poměr formaldehydu k močovinně činí 1 : 2,1 až 1 : 4,5.

Překvapivě se při zahřívání methylenbismočoviny v přítomnosti močoviny zabrání popřípadě do značné míry potlačí vznik nerozpustných polymethylenmočoviny ve prospěch vzniku 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu.

Kromě toho bylo zjištěno, že při zahřívání směsi močoviny a paraformaldehydu nebo hexamethylentetraminu, při němž jsou zásadně možné četné reakce, se přítomností přebytku močoviny průběh reakce usměrňuje především na vznik 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu.

Dále bylo překvapivě zjištěno, že pro výrobu 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu jsou též vhodné polymethylenmočoviny a jiné močovinoformaldehydové kondenzační produkty jako výchozí suroviny pro způsob výroby podle vynálezu. Při zahřívání uvedených produktů v přítomnosti močoviny dochází k odbourávání vyšemolekulárních produktů na nízkomolekulární, které za reakčních podmínek reagují dále na 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin. Z toho jednoznačně vyplývá, že močovina přítomná v reakční směsi u způsobu podle vynálezu nepůsobí jednoduše jako zředovač a tavidlo, nýbrž proti očekávání vykonává rozhodující vliv na průběh chemických reakcí.

Při výrobě 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu způsobem podle vynálezu vzniká jako vedlejší produkt rovněž kyselina kyanurová. Protože, jak známo, při zahřívání močoviny nad 200 °C vznikají značná množství kyseliny kyanurové, muselo se předpokládat, že v důsledku přítomnosti přebytku močoviny u způsobu podle vynálezu dojde oproti známým způsobům k nadměrnému vzniku kyseliny kyanurové. Avšak překvapivě tomu tak v očekávaném rozsahu není. U způsobu podle vynálezu mohou reakční doby v závislosti na zvolených reakčních teplotách činit až 40 hodin.

Přebytek močoviny se účelně volí takový, aby obsah rozkladných produktů močoviny v reakčním produktu zůstal v přijatelných mezích. Při použití například methylenbismočoviny jako výchozí suroviny je třeba přidat takové množství močoviny, aby poměr formaldehydu k močovinně činil 1 : 2,18 až 3,0.

Při použití paraformaldehydu nebo hexamethylentetraminu nebo komerčních močovinoformaldehydových kondenzačních produktů se doporučuje stanovit množství močoviny tak, aby molový poměr formaldehydu k močovinně činil 1 : 2,1 až 4,0.

Způsob lze provádět diskontinuálně nebo kontinuálně.

Způsob podle vynálezu má oproti známým způsobům několik předností.

Tak při tepelném působení na methylenbismočovinu v přítomnosti močoviny je reakce řízena výhodně ve směru vzniku 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu a potlačuje se vznik nerozpustných vedlejších produktů, zejména polymethylenmočoviny. Tím je umožněno zvýšení výtěžku 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu.

Dále umožňuje způsob podle vynálezu upustit od samostatné výroby methylenbismočoviny jako meziprojektu výroby methylenbismočoviny jako meziprojektu a místo toho použít základních chemikálií z velkovýroby, jako močoviny a paraformaldehydu, popřípadě vodných roztoků formaldehydu, popřípadě hexamethylentetraminu nebo komerčních močovinoformaldehydových kondenzač-

200 805

ních produktů, jako klišů, pozvolna působících dusíkatých hnojiv nebo dimethylolmočoviny a tím vyrábět 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin jednostupňovým pochodem.

Konečně se technická proveditelnost reakce v tuhé fázi přítomnosti močoviny usnadňuje.

Způsob podle vynálezu objasňují blíže následující příklady provedení, přičemž uvedené díly jsou míněny hmotnostně.

#### Příklad 1

Směs 7 dílů methylenbismočoviny a 3 díly močoviny se zahřívají v sušárně 4 hodiny na 200 až 210 °C. Přitom vzniklý 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin obsahuje 2,3 % ve vodě nerozpustných polymethylenmočoviny a 10,8 % kyseliny kyanurové. Výtěžek 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu, vztažený na formaldehyd, činí 95 %.

Při zahřívání čisté methylenbismočoviny naproti tomu vzniká 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin pouze s 21 %ním výtěžkem. Reakční produkt obsahuje 56,2 % nerozpustných polymethylenmočoviny a 13,6 % kyseliny kyanurové.

#### Příklad 2

Směs 8,2 dílů hexamethylentetraminu a 60 dílů močoviny se upraví tepelně podle příkladu 1. Reakční produkt obsahuje 0,5 % nerozpustných polymethylenmočoviny a 9,3 % kyseliny kyanurové. Výtěžek 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu, vztaženo na formaldehyd použitý ve formě hexamethylentetraminu, činí 75,3 %.

#### Příklad 3

Směs 10,5 dílů paraformaldehydu a 60 dílů močoviny se zahřívá 30 minut na 220 až 230 °C. Reakční produkt obsahuje 8 % polymethylenmočoviny nerozpustných ve vodě a 13,8 % kyseliny kyanurové. Výtěžek 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu, vztažený na formaldehyd, činí 71,5 %.

#### Příklad 4

Roztok 60 dílů močoviny a 20,3 dílů vodného 37 %ního roztoku formaldehydu se odpaří k suchu a zbylý odparek zahřívá 8 hodin na 180 až 190 °C. Získaný reakční produkt je prostý nerozpustných polymethylenmočoviny a obsahuje 17,5 % kyseliny kyanurové. Výtěžek 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu, vztažený na formaldehyd, činí 86,3 %.

#### Příklad 5

Obchodní močovinoformaldehydový klíš v prášku se smísí s takovým množstvím močoviny, že molový poměr formaldehydu k močovíně činí 1 : 4. Při čtyřhodinovém zahřívání této směsi na 200 až 210 °C se získá reakční produkt prostý ve vodě nerozpustných polymethylenmočoviny a obsahující 21 % kyseliny kyanurové. Výtěžek 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu, vztažený na formaldehyd použitý ve formě močovinoformaldehydové pryskyřice, činí 74,7 %.

## Příklad 6

Při reakci pozvolna působícího dusíkatého hnojiva ve formě močovinoformaldehydového produktu se podle příkladu 5 získá reakční produkt, který obsahuje 2,4 % ve vodě nerozpustných polymethylenmočovín a 23 % kyseliny kyanurové. Výtěžek 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu, vztažený na formaldehyd použitý ve formě močovinoformaldehydového kondenzačního produktu, činí 71,8 %.

## Příklad 7

Směs 60 dílů dimethylelomočoviny a 120 dílů močoviny se zahřívá 32 hodin na 170 až 180 °C. Reakční produkt obsahuje 2,1 % ve vodě nerozpustných polymethylenmočovín a 9,3 % kyseliny kyanurové. Výtěžek 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu, vztažený na formaldehyd použitý ve formě dimethylolmočoviny, činí 83,2 %.

## Příklad 8

Ve válcovém, ležatém, vytápěném reaktoru opatřeném zařízením pro míchání a dopravu tuhých látek, jakož i k odvádění plynných reakčních produktů se hodinově přivádí 8,2 dílů hexamethylentetraminu a 60 dílů močoviny. Průběh teploty v reaktoru se volí takový, že na vstupu do reaktoru činí teplota 100 až 130 °C a na výstupu z reaktoru 220 až 230 °C. Dopravní rychlost se nastaví tak, aby průměrná doba prodloužení činila 2,5 hodiny. Z reaktoru se odtahuje hodinově přes vybírací zařízení 47,7 dílů reakčního produktu. Reakční produkt je prostý ve vodě nerozpustných polymethylenmočovín a obsahuje 7,5 % kyseliny kyanurové. Výtěžek 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu, vztažený na formaldehyd použitý ve formě hexamethylentetraminu, činí 77,8 %.

## P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinu, vyznačující se tím, že se sloučeniny obsahující formaldehyd, jako methylenbismočovina nebo dimethylolmočovina nebo tuhé močovinoformaldehydové kondenzační produkty nebo směsi močoviny a paraformaldehydu nebo hexamethylentetramin nebo zbytky po odpaření roztoků močoviny a formaldehydu, podrobí kontinuálně nebo diskontinuálně při teplotách 100 až 300 °C reakci v přítomnosti močoviny, přičemž molarový poměr formaldehydu k močovíně v reakční směsi činí 1 : 2,1 až 1 : 4,5.