

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

110606



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.08.78 (P. 208776)

Pierwszeństwo: 01.08.77 Czechosłowacja

Zgłoszenie ogłoszono: 21.05.79

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1981

Int. Cl.² C07D 237/14

Twórca wynalazku:—

Uprawniony z patentu tymczasowego: Výskumný Ústav Agrochemickej Technológie,
Bratysława (Czechosłowacja)

Sposób wytwarzania i wyodrębniania 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynonu-3

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania i wyodrębniania 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynonu-3.

Znane są sposoby wytwarzania 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynonu-3 na przykład według opisu patentowego St.Zjedn.Am. nr 2 628 181, drogą reakcji kwasu mukochlorowego i chlorowodoru fenylhydrazyny w wodzie w obecności węgla sodu, przy czym uzyskany produkt, czyli fenylhydrazon kwasu mukochlorowego, wyodrębnia się i drogą gotowania w lodowatym kwasie octowym przeprowadza się 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynon-3.

Znany jest także sposób polegający na reakcji kwasu mukochlorowego z fenylhydrazyną w rozcieńczonym kwasie chlorowodorowym, przy czym otrzymany produkt wyodrębnia się drogą sączenia (brytyjski opis patentowy nr 881 616, francuski opis patentowy nr 1261005).

Według opisu patentowego RFN DAS nr 1 086 238 kwas mukochlorowy poddaje się reakcji z fenylhydrazyną w rozpuszczalniku organicznym przy czym wodę utworzoną podczas reakcji usuwa się z mieszaniny reakcyjnej w sposób ciągły w postaci mieszaniny azeotropowej.

Najkorzystniejszym z wyżej opisanych sposobów z przemysłowego punktu widzenia jest sposób według brytyjskiego opisu patentowego nr 881 616. Wadą tego sposobu jest jednakże niska wydajność objętościowa, ponieważ proces prowadzi się przy niskich stężeniach. Otrzymany 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynon-3 wyodrębnia się drogą sączenia.

Stwierdzono, że 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynon-3 można korzystnie wytwarzać i wyodrębniać, jeżeli reakcję kwasu mukochlorowego i chlorowodoru fenylhydrazyny prowadzi się w środowisku wodnym w obecności obojętnego niepolarnego rozpuszczalnika z grupy węglowodorów aromatycznych, chlorowcowanych węglowodorów aromatycznych i chlorowcowanych węglowodorów alifatycznych o 1–3 atomach węgla, przy czym rozpuszczalnik wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej przed rozpoczęciem reakcji albo w czasie reakcji, a otrzymany, rozpuszczony w obojętnym niepolarnym rozpuszczalniku 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynon-3 oddziela się od wody i wyodrębnia z rozpuszczalnika.

Sposób według wynalazku ma tę zaletę, że reakcja można prowadzić w postaci bardziej stężonej, ponieważ tworzący się 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynon-3 jest rozpuszczalny w stosowanym obojętnym rozpuszczalniku, co wpływa na podwyższenie wydajności objętościowej.

Otrzymany 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynon-3 rozpuszczony w obojętnym rozpuszczalniku oddziela się w prosty sposób od wody i wyodrębnia przez oddestylowanie rozpuszczalnika. Należy podkreślić, że sposób według wynalazku pomija przykry proces sączenia 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynonu-3, którego toksyczne działanie na skórę jest ogólnie znane.

Przykład I. Mieszaninę 33,9 g kwasu mukochlorowego (99%) 392 g 7,75% wodnego roztworu chlorowodoru fenylohydrazyny i 50 g chlorobenzenu ogrzewa się mieszając, do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin. Po zakończeniu reakcji fazę chlorobenzenową zawierającą produkt oddziela się od wody w temperaturze 90°C. Po oddestylowaniu chlorobenzenu otrzymuje się 47,2 g technicznego 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynonu-3 o czystości 98,1%.

Przykład II. Mieszaninę 33,9 g kwasu mukochlorowego (99%) 392 g 7,75% wodnego roztworu chlorowodoru fenylohydrazyny i 400 g chloroformu ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godzin. Po zakończeniu reakcji oddziela się roztwór chloroformowy zawierający 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynon-3 od warstwy wodnej w temperaturze 50°C. Po oddestylowaniu chloroformu otrzymuje się 46,8 g technicznego 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynonu-3 o czystości 97,5%.

Przykład III. Mieszaninę 33,9 g kwasu mukochlorowego (99%), 392 g 7,75% wodnego roztworu chlorowodoru fenylohydrazyny i 170 g 1,2-dwuchloroetanu ogrzewa się, mieszając, do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin. Po zakończeniu reakcji roztwór dwuchloroetanowy oddziela się od warstwy wodnej w temperaturze 50°C. Po oddestylowaniu dwuchloroetanu otrzymuje się 47,2 g technicznego 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynonu-3 o czystości 97,2%.

Przykład IV. Mieszaninę 33,9 g kwasu mukochlorowego (99%) i 392 g 7,75% wodnego roztworu chlorowodoru fenylohydrazyny miesza się w temperaturze 90–95°C w ciągu 3 godzin. Mieszaninę chłodzi się do temperatury 70°C, dodaje 250 g tróchloroetyleny i mieszaninę utrzymuje mieszając w temperaturze 75°C w ciągu 15 minut. Następnie roztwór tróchloroetylenowy 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynonu-3 oddziela się od warstwy wodnej. Po oddestylowaniu tróchloroetyleny otrzymuje się 46,5 g technicznego 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynonu-3 o czystości 97,2%.

Przykład V. Do 368 g surowego roztworu zawierającego 7,8% chlorowodoru fenylohydrazyny, otrzymanego przez hydrolizę fenylohydrazynosulfonianu sodu, w obecności soli nieorganicznych powstałych w procesie wytwarzania chlorowodoru fenylohydrazyny, dodaje się 250 ml ksylenu i 33,9 kwasu mukochlorowego (99%). Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin, po czym warstwę wodną oddziela się od roztworu ksylenowego. Po oddestylowaniu ksylenu otrzymuje się 47,3 g technicznego 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynonu-3 o czystości 97,9%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania i wyodrębniania 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynonu-3 z kwasu mukochlorowego i chlorowodoru fenylohydrazyny w środowisku wodnym, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w obecności obojętnego niepolarnego rozpuszczalnika z grupy węglowodorów aromatycznych chlorowcowanych węglowodorów aromatycznych i chlorowcowanych węglowodorów alifatycznych o 1–3 atomach węgla, przy czym rozpuszczalnik wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej przed rozpoczęciem reakcji albo w czasie reakcji, a otrzymany rozpuszczony w obojętnym niepolarnym rozpuszczalniku 2-fenylo-4,5-dwuchloropirydazynon-3 oddziela się od wody i wyodrębnia z rozpuszczalnika.