

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

98938

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 13.10.75 (P. 183964)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.77

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978

Int. Cl.²

C07D 237/22

A01N 9/22

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania 1-fenyl-4-amino-5-chloropirydazonu-6

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 1-fenyl-4-amino-5-chloropirydazonu-6. Związek ten jest znanym środkiem chwastobójczym.

Znane są liczne sposoby wytwarzania tego związku. Opisano różne procesy aminowania dwuchlorowopirydazonów. Aminowanie w stopie francuski opis patentowy nr 1 461 373, czeski opis patentowy nr 120 858) jest wadliwe z powodu uszkodzeń produktu wywołanych wysoką temperaturą. Aminowanie w obojętnym rozpuszczalniku (na przykład sulfotlenek dwumetylu, glikol etylenowy) prowadzi również do uzyskiwania produktów zanieczyszczonych smolopodobnymi produktami ubocznymi (opis patentowy Niemieckiej Republiki Demokratycznej nr 47 133), przy czym równie trudne jest wydzielanie czystego produktu co i regeneracja zużytego rozpuszczalnika. Jeśli aminowanie przeprowadza się pod ciśnieniem w obecności wodorotlenku amonowego, to sposób ten wymaga specjalnego wyposażenia i również w tym przypadku łatwo otrzymuje się smoliste produkty uboczne (opis patentowy RFN nr 1 105 232, francuski opis patentowy nr 1 413 955 itd.) Znany jest oprócz tego sposób, który prowadzi do uzyskiwania zasadniczo izomeru 4-amino-5-chlorowego (węgierski opis patentowy nr 164 235) z 1-fenyl-4-bromo-5-chloropirazonu-6.

Opisano również sposób aminowania 1-fenyl-4,5-dwuchlorowopirydazonu-6 w roztworze amidu kwasowego, przy zastosowaniu amoniaku pod ciś-

2

nieniem atmosferycznym (węgierski opis patentowy nr 164 133). W tym sposobie rozpuszcza się dwuchloropirydazon w około trzykrotnej ilości formamidu i amidu kwasu octowego lub stosuje się stop 4-5-krotnej ilości mocznika. Sposób ten przy zastosowaniu formamidu w skali przemysłowej ma tę wadę, że formamid nie może być doprowadzony z powrotem do reakcji, a jego regeneracja stwarza również trudności. W sposobie tym uzyskuje się około 65—75% produktu końcowego i około 15—20% izomerów, przy czym pozostaje około 3% substancji wyjściowej.

Znane sposoby nie zawierają również żadnej wiadomości o tym, jak możnaby rozdrabniać w opłacalny sposób otrzymany produkt na proszek o granulacji 20—80 mikronów, co jest pożądane dla jego zastosowania jako środka chwastobójczego.

Celem wynalazku jest uniknięcie wymienionych wad.

Sposób wytwarzania 1-fenyl-4-amino-5-chloropirydazonu-6 przez reakcję 1-fenyl-4,5-dwuchloropirydazonu-6 i amoniaku w obecności amidów kwasowych według wynalazku polega na tym, że 1-fenyl-4,5-dwuchloropirydazon-6 zawieszają w formamidzie i następnie poddaje reakcji z amoniakiem w obecności karbamidu w ilościach katalitycznych. Niespodziewanie stwierdzono, że w obecności katalitycznych ilości karbamidu stosowane ilości formamidu można zmniejszyć w istotnym stopniu i że nie jest przy reakcji niezbędne

zapewnienie rozpuszczenia się reagentów. Według wynalazku można stosować mieszaninę reakcyjną, w której stosunek wagowy dwuchloropirydazonu do formamidu i karbamidu wynosi około 1:0,75:0,1—0,15.

Korzystnie sposób według wynalazku wykonuje się tak, że katalityczną ilość karbamidu rozpuszcza się w formamidzie i w tej mieszaninie zawiesza się 1-fenylo-4,5-dwuchloropirydazon. Amoniak wprowadza się korzystnie w temperaturze 130—135°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Przerobienie mieszaniny reakcyjnej wykonuje się łatwo, korzystnie przez wylanie jej do wody.

Sposób według wynalazku ma istotne zalety. Wydajność zwiększa się. Zmniejsza się ilość nieprzereagowanych substancji wyjściowych. Ilość stosowanego formamidu zmniejsza się do około jednej trzeciej. Produkt daje się łatwo rozdrabniać, ponieważ przerabiając przez wylanie do wody uzyskuje się kryształy dające łatwo przemiał o granulacji 20—80 mikronów.

Przedmiot wynalazku wyjaśniono w przykładzie. Przykład. W „reaktorze szybkim” o pojemności 800 l (według węgierskiego opisu patentowego nr 157 941) ogrzewa się 300 kg formamidu i 48 kg karbamidu do temperatury 80—100°C i po rozpuszczeniu karbamidu chłodzi się do temperatury 60°C. Wtedy dodaje się 400 kg 1-fenylo-4,5-dwuchloropirydazonu-6. Zawiesinę ogrzewa się do temperatury 130—135°C i powoli wprowadza się amoniak. W toku reakcji zawiesina powoli staje się

subtelniejsza a następnie klarowna. Wprowadzenie gazu można w tym stadium przyspieszyć.

Po wprowadzeniu 64 kg amoniaku mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury 90—100°C i wylewa do naczynia ciśnieniowego o pojemności 200 l na 1200 l wody. Tak otrzymaną zawiesinę chłodzi się. Otrzymuje się 290 kg surowego 1-fenylo-4-amino-5-chloropirydazonu-6. Zawartość składnika czynnego na podstawie zawartości chloru wynosi więcej niż 95%. Skład: 80—85% 1-fenylo-4-amino-5-chloropirydazonu-6, 10—15% 1-fenylo-4-chloro-5-aminopirydazonu-6, poniżej 1% 1-fenylo-4,5-dwuchloropirydazonu-6.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 1-fenylo-4-amino-5-chloropirydazonu-6 przez reakcję 1-fenylo-4,5-dwuchloropirydazonu-6 z amoniakiem, **znamienny tym**, że 1-fenylo-4,5-dwuchloropirydazon-6 zawiesza się w formamidzie i poddaje reakcji z amoniakiem w obecności katalitycznych ilości karbamidu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na początku reakcji stosunek ilości 1-fenylo-4,5-dwuchloropirydazonu-6 do formamidu i karbamidu wynosi około 1:0,75:1—0,15.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do zawiesiny 1-fenylo-4,5-dwuchloropirydazonu-6, formamidu i karbamidu wprowadza się amoniak w temperaturze 130—135°C.