



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

216 554 ✓

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10. 06. 81
(21) PV 4322-81

(51) Int. Cl.³

C 07 D 409/08

(40) Zveřejněno 31. 12. 81
(45) Vydáno 01. 09. 84

(75)

Autor vynálezu SOCHA JAROMÍR ing.CSc., TOMAN JAROMÍR ing., PARDUBICE

(54) Způsob výroby 4-amino-4H-1,2,4-triazolu

1

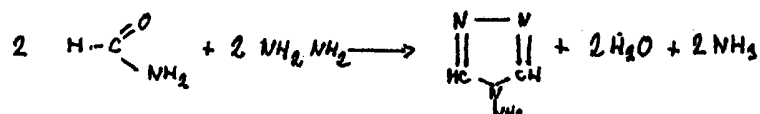
Vynález se týká způsobu přípravy 4-amino-4H-1,2,4-triazolu z formamidu a hydrazinu za přítomnosti ionexů jako katalyzátorů reakce.

Příprava 4-amino-4H-1,2,4-triazolu v dosud popsaných postupech je založena na reakci ethylformiátu s hydrazinem (viz Organic Synthesis, Coll.Vol.III, str. 96, J.Wiley, New York 1956), kdy dlouhodobým zahříváním alkoholické směsi výchozích látek vzniká formhydrazid, který po odpaření rozpouštědla se dále zahřívá na 160 až 190 °C po dobu tří až čtyř hodin. Při této reakci vznikají pryskyřičnaté látky, intenzivně zbarvující produkt, který se pak musí čistit. Příliš dlouhá reakční doba podstatně snižuje kapacitu výrobního zařízení a následné čištění surového produktu i konečný výtěžek syntézy. Proto se hledají postupy, které podstatně zkracují dobu reakce a zároveň omezují vznik vedlejších pryskyřičných podílů. K podstatnému snížení reakční doby dojde, použije-li se místo ethylformiátu formamid ve směsi s hydrazinem za přítomnosti silně kyselých ionexů jako katalyzátorů reakce.

Podstata způsobu výroby 4-amino-4H-1,2,4-triazolu spočívá v tom, že směs formamidu a hydrazinu v molárním poměru 2:1 až 1:2, nejlépe však v poměru 1:1, se postupně zahřívá až na 220 °C, nejlépe však na 160 až 180 °C, a to za přítomnosti silně kyselých ionexů jako katalyzátorů reakce, přičemž v průběhu zahřívání i mísení výchozích látek se odstraňuje reakcí uvolňovaný amoniak i voda. K podstatnému urychlení reakce dochází, mísí-li se výchozí složky při zvýšené teplotě nad 80 °C, přičemž odstraňování uvolňovaného amoniaku i vody se urychluje snížením tlaku pod 100 kPa. Vzniklá zahuštěná směs se společně s matečnými louhy po izolaci

produktu převádí do suspenze ionexu v tavenině surového 4-amino-4H-1,2,4-triazolu.

Reakci formamidu s hydrazinem lze vyjádřit následující sumární rovnicí:



Jako zdroje hydrazinu lze užít nejen bezvodý hydrazin, ale i jeho roztoky v běžných polárních rozpouštědlech. Je však výhodné použít snadno dostupné vodné roztoky hydrazinu, dodávané jako roztoky hydrazin-hydrátu, nebo hydraziniumhydroxidu. Příliš zředěné roztoky poskytují v průběhu tohoto procesu i nižší výtěžky konečného produktu, neboť dochází ke ztrátám, způsobeným těkavostí hydrazinu.

Jako katalyzátory reakce se používají silně kyselé ionexy (katexy) v H-cyklu. Katexy musí být dostatečně tepelně odolné, přičemž ionexová skupina musí mít silně kyselý charakter. Tyto vlastnosti mají například makroporézní ionexy na bázi kopolymeru styrenu s divinylbenzenem obsahující sulfoskupinu. Příkladem jsou ionexy Ambetlite IR-200, IR-120, IR-124, či ionexy Ostion KS 0210, KS 0809, KS 1209 apod. Velikost částice katexu nemá podstatný vliv na katalytickou účinnost. Uvedené katalyzátory lze z reakční směsi odstranit, např. jejich sedimentací nebo filtrací a lze je bez regenerace použít v další operaci.

Výhodou výše popsaného způsobu výroby 4-amino-4H-1,2,4-triazolu je, že reakční doba oproti původnímu postupu, v kterém byl použit ethylformiát jako výchozí látka, je zkrácena o více jak 80%, za podmínek reakce nevznikají znečišťující pryskyřice a celý postup lze snadno převést na kontinuální proces.

4-Amino-4H-1,2,4-triazol je využíván jako základní surovina pro výrobu léčiv, pesticidů i některých vláken a pryskyřic se sníženou hořlavostí.

Následující příklady ilustrují výhodnost přípravy 4-amino-4H-1,2,4-triazolu podle tohoto vynálezu.

Příklad 1

Do suspenze 10 dílů silně kyselého katexu v H-cyklu (např. Ostion KS 1209) ve 100 dílech 64%ního vodného roztoku hydrazinu se přidává 90 dílů formamidu a směs se zahřívá tak rychle, jak se z reakční směsi uvolňuje amoniak. Po ukončeném vývoji amoniaku se směs postupně zahřívá na 170 až 180 °C za současného oddestilování reakcí uvolňované vody. Směs se při 175 až 180 °C drží ještě 30 až 40 minut, pak se ochladí na 100 °C a přes ponorný filtr se odsaje od suspenze katexu. Ionex se bez regenerace použije v další operaci. Tavenina surového produktu se ochladí pod 50 °C a po neočkování se vyloučí převážná část 4-amino-4H-1,2,4-triazolu, který se oddělí od kapalných podílů. Kapalná část se vrací do reaktoru při další operaci. Výtěžek krystalického produktu je 80 až 85%, celková konverze je 87 až 93%ní (počítáno na použitý formamid).

Příklad 2

Do stacionárního trubkového míšiče se kontinuálně přivádí formamid i hydrazinhydrát o teplotě 80 až 90 °C. V míšiči dochází ke vzniku směsi výchozích látek v molárním poměru 1:1 a směs se vstřikuje do kontinuální odparky, pracující za sníženého tlaku při teplotě do 150 °C. V této části zařízení se směs zbaví reakcí uvolňovaného amoniaku a převážné části vody, při vádění surovinami.

Tavenina o teplotě 130 až 150 °C se kontinuálně uvádí do reaktoru, vyhřívaného na 170 až 180 °C, který je opatřen odvodem par a je zároveň naplněn z jedné třetiny ionexem typu Amberlit IR-120 nebo Ostion KS 0807 v H-cyklu. Tavenina po průchodu vrstvou ionexu se ochladí pod 100 °C a vtéká do žlebu, v kterém se otáčí válec chlazený vodou. Ztuhlá tavenina s povrchu válce se seškrabuje a podle potřeby se odvádí k dalšímu zpracování. Získá se produkt o teplotě tání 75 až 80 °C. Celková konverze je 93 až 97% teorie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby 4-amino-4H-1,2,4-triazolu, vyznačující se tím, že směs formamidu a hydrazinu v molárním poměru 2:1 až 1:2, nejlépe však v poměru 1:1, se za přítomnosti silně kyselých ionexů, jako katalyzátorů reakce, zahřívá až na 220 °C, nejlépe však na 160 až 180 °C, za současného odstraňování reakcí uvolňovaného amoniaku i vody.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že výchozí suroviny se mísí při teplotě nad 80 °C, přičemž odstraňování reakcí uvolňovaného amoniaku i vody se urychluje snížením tlaku pod 100 kPa a vzniklá zahuštěná směs, případně s matečnými louhy po izolaci konečného produktu, se kontinuálně uvádí do suspenze silně kyselého ionexu v tavenině 4-amino-4H-1,2,4-triazolu a část taveniny se kontinuálně odvádí k izolaci konečného produktu.