



PATENTDIREKTORATET  
KØBENHAVN

- (21) Patentansøgning nr.: 1976/80  
(22) Indleveringsdag: 06 maj 1980  
(41) Alm. tilgængelig: 09 nov 1980  
(44) Fremlagt: 23 nov 1987  
(86) International ansøgning nr.: -  
(30) Prioritet: 08 maj 1979 FR 7912140

(51) Int.Cl.<sup>4</sup> C 07 D 263/58

- (71) Ansøger: \*RHONE-POULENC AGROCHIMIE; 14-20 Rue Pierre-Baizet; 69009 Lyon, FR  
(72) Opfinder: Yvon \*Querou; FR

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af benzoxazolon

(56) Fremdragne publikationer

FR pat. nr. 1269067

(57) Sammendrag: 1976-80

Benzoxazolon med formlen:  fremstilles

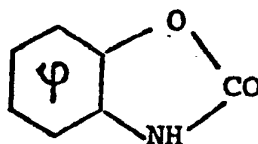
ved, at man opvarmer o-chlorphenol under et ammoniaktryk, og at man derpå tilsætter urinstof, samt i et andet, umiddelbart påfølgende omsætningstrin opvarmer den således dannede blanding under atmosfæretryk, fortrinsvis i nærvær af vand.

Omsætningen udføres fortrinsvis i nærvær af en metalkatalysator, navnlig en kobberbaseret katalysator, f.eks.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .

Ved fremgangsmåden sikres ved en enkel og bekvem udførelse en høj omdannelsesgrad for o-chlorphenol og et højt udbytte af benzoxazolon, der er nyttigt som syntemelleprodukt.

Den foreliggende opfindelse angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af benzoxazolon.

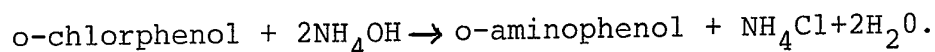
Benzoxazolon har formelen:



Det drejer sig om et syntesemelleprodukt, der er anvendeligt ved syntesen af andre produkter, f.eks. det insekticid, der kendes under navnet phosalone. Dette benzoxazolon kaldes undertiden særligt under anvendelse af engelsk sprog, benzoxazolinon. Man kender flere vidt forskellige fremgangsmåder til fremstilling af benzoxazolon med udgangspunkt i mere eller mindre udviklede reaktionskomponenter.

Fra fransk patentskrift nr. 1 269 067 kendes en fremgangsmåde til fremstilling af benzoxazolon i godt udbytte ved opvarmning af en blanding af o-aminophenol og urinstof under en strøm af en indifferent gas eller af hydrogen.

Det ved denne fremgangsmåde benyttede udgangsmateriale, nemlig o-aminophenol, må fremstilles i et forudgående trin, hvilket er besværligt, samtidig med, at der fås et lavere samlet udbytte ved processen, beregnet ud fra det kommercielt tilgængelige udgangsmateriale, som kan være o-chlorphenol, der kan reagere efter skemaet:



Det er således ønskværdigt at kunne fremstille benzoxazolon direkte ud fra mere enkle udgangsmaterialer og med højere udbytter.

Opfindelsen har således til formål at tilvejebringe en simpel fremgangsmåde til fremstilling af benzoxazolon ud fra den simple reaktionskomponent o-chlorphenol.

5 Man har nu fundet en fremgangsmåde til fremstilling af benzoxazolon ud fra o-chlorphenol, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig derved, at man opvarmer o-chlorphenol under ammoniaktryk, hvorpå man sætter urinstof til reaktionsblandingen, og at den samlede blanding derpå opvarmes under atmosfæretryk i nærvær  
10 af en kobberbaseret katalysator.

Foretrukne udførelsesformer for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er genstand for krav 2 - 9.

Mængden af katalysator i reaktionsblandingen er i almindelighed på mellem 0,5 og 20 vægt-% i forhold til o-chlorphenolen, fortrinsvis på mellem 2 og 10%. Mængder som  
15 befinder sig uden for disse grænser kan imidlertid anvendes, uden at dette dog frembyder en økonomisk fordel af betydning.

20 Det første omsætningstrin udføres således under ammoniaktryk. Sagt på anden måde drejer det sig om en opvarmning af et væskeformet reaktionsmedium, over hvilket der befinder sig en atmosfære under tryk og indeholdende ammoniak. Det drejer sig fortrinsvis om ammoniak, der er tilført under tryk til den atmosfære, der befinder sig o-  
25 ver reaktionsblandingen. Totaltrykket er i almindelighed mellem 1 og 60 bar (relativt tryk), fortrinsvis mellem 3 og 40 bar. Højere tryk, f.eks. gående op til 150 bar, kan ligeledes anvendes.

I denne atmosfære, som indeholder ammoniak, og som befinder sig oven over reaktionsblandingen under det første  
30

omsætningstrin, er ammoniakken ( $\text{NH}_3$ ) i almindelighed i ren tilstand, men den kan også befinde sig ved et partialtryk, der er større end 50% af totaltrykket, eller endnu bedre større end 90% af dette tryk. Denne ammoniak stammer hyppigst enten fra en tilførsel udefra eller fra en forudgående tilsætning til reaktionsbeholderen, eller fra samtidig anvendelse af disse faktorer. Temperaturen i reaktionsblandingen er i almindelighed i dette første trin på mellem 100 og 250°C, fortrinsvis mellem 140°C og 230°C.

Dette første omsætningstrin kan gennemføres i nærvær af uorganiske eller organiske opløsningsmidler, men man foretrækker i almindelighed at arbejde i en masse. Denne masse er normalt flydende, fremfor alt ved omsætnings-temperaturen.

Varigheden af dette første omsætningstrin er klart variabelt, afhængig af reaktionsbetingelserne. Fagmanden vil være i stand til ved simple rutineforsøg at fastlægge den optimale varighed; i almindelighed fortsætter man dette omsætningstrin, indtil indholdet af o-chlorphenol ikke længere i betragtelig grad ændres, eller, sagt på en anden måde, indtil omdannelsesgraden for o-chlorphenol stort set har nået sin maksimale værdi, idet man ser bort fra den simple termiske og/eller kemiske nedbrydning.

Som tidligere omtalt omfatter fremgangsmåden ifølge opfindelsen to omsætningstrin; disse to trin er effektivt forskellige, særligt ved den kendsgerning, at det første trin gennemføres under tryk, medens det andet trin gennemføres under atmosfæretryk. Bortset fra denne forskel er disse to trin imidlertid meget nær beslægtede i prak-

tisk henseende, og de kan gennemføres det ene efter det andet simpelthen ved en mindre ændring af reaktionsbetingelserne, og med tilsætning af urinstoffet før det andet trin, men uden at det vil være nødvendigt mellem disse to omsætningstrin at ændre reaktionsblandingen i reaktoren eller at underkaste den særlig behandling. Dette fører til, at trods den tilsyneladende tilstedeværelse af to omsætningstrin er fremgangsmåden ifølge opfindelsen meget enkel og meget bekvem at iværksætte. Denne enkelthed og den bekvemme måde, den kan iværksættes på, er i praksis lige så store, som hvis det drejede sig om en fremgangsmåde, der strengt taget kun omfattede et omsætningstrin.

Det andet omsætningstrin foregår under atmosfæretryk, fortrinsvis i den fri atmosfære og i nærvær af urinstof. Under hensyntagen til ammoniakens flygtighed svarer opvarmningen under atmosfæretryk til en opvarmning i fuldstændig eller næsten fuldstændig fravær af ammoniak. En smule ammoniak kan dog være tilstede, særligt under indflydelse af en vis nedbrydning af urinstof, men selv i dette tilfælde vil ammoniakken undslippe fra reaktionsblandingen i varm tilstand.

Molforholdet mellem det urinstof, der anvendes i løbet af det andet omsætningstrin, og det anvendte o-chlorphenol (fra begyndelsen) er sædvanligvis på mellem 1:1 og 15:1, fortrinsvis mellem 1,2:1 og 8:1.

Omsætningstemperaturen under dette andet trin er i almindelighed på mellem 80 og 220°C, fortrinsvis mellem 110 og 190°C.

Man foretrækker at udføre dette andet omsætningstrin i nærvær af vand. Under hensyntagen til temperaturen og trykket har vandet dog en tendens til at fordampe mere

eller mindre hurtigt således, at man ved en varierende udførelsesform tilsætter på kontinuerlig måde til reaktionsblandingen vand i væskeform, og at man eventuelt opsamler og kondenserer vanddampen, der forlader reaktionsblandingen. Ved sådanne forhold er det fordelagtigt at tilføre vand til omsætningsblandingen med en hastighed pr. time, der er mindre end 20 vægt-% af denne reaktionsblanding.

Efter afslutning af omsætningen isolerer man benzoxazolonet ved enhver kendt fremgangsmåde. Ved en særdeles fordelagtig udførelsesform udfælder man benzoxazolonet med vand, der eventuelt er gjort surt; benzoxazolonet kan renses ved enhver velkendt fremgangsmåde, f.eks. ved omkrystallisation eller ved vask med organiske opløsningsmidler.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er særlig fordelagtig på grund af de derved opnåede gode resultater, såvel med henblik på omdannelsesgraden for o-chlorphenol, som med henblik på udbytterne af benzoxazolone, samt ved den enkle og bekvemme måde, hvorpå den kan iværksættes.

De efterfølgende eksempler belyser opfindelsen og viser, hvorledes den kan iværksættes.

I disse eksempler betegner TT omdannelsesgraden for o-chlorphenol, og RT betegner udbyttet af benzoxazolone i forhold til det omdannede o-chlorphenol.

#### EKSEMPEL 1

I en autoklav på 125 cm<sup>3</sup> af rustfrit stål og forsynet med et omrøresystem anbringer man:

- 12,85 g o-chlorphenol
- 0,715 g Cu<sub>2</sub>O.

Man skyller autoklaven med ammoniak, og derpå tilføjer man 14,7 g ammoniak ( $\text{NH}_3$ ). Man opvarmer til  $140^\circ\text{C}$  i 8 timer. Trykket stabiliserer sig ved 40 bar ved begyndelsen af opvarmningen, samt ved 20 bar ved afslutningen af opvarmningen. Man køler til  $125^\circ\text{C}$  og lader ammoniakken undslippe. Man tilsætter 6,12 g urinstof og 1 g vand, og derpå opvarmer man ved atmosfæretryk til  $140^\circ\text{C}$  i 2 timer, og derpå til  $150^\circ\text{C}$  i 2 timer (ved det samme tryk). Man køler til  $120^\circ\text{C}$ , tilsætter  $100\text{ cm}^3$  1 N vandig opløsning af HCl. Det bundfældede benzoxazolon frafiltreres, og det opnås på denne måde med et RT på 53% og et TT på 65%

#### EKSEMPEL 2

I det apparatur, der er blevet anvendt i eksempel 1, anbringer man:

- 12,85 g o-chlorphenol
- 0,99 g  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  .

Man skyller autoklaven med ammoniak, og derpå tilføjer man 27 g ammoniak. Man opvarmer til  $170^\circ\text{C}$  i 3 timer, idet trykket er på ca. 120 bar. Man køler til  $125^\circ\text{C}$  og lader ammoniakken undslippe; man tilsætter 5,4 g urinstof og 1 g vand. Derpå opnår man, idet man går frem analogt med eksempel 1, benzoxazolon med et RT på 67% og et TT på 69%.

#### EKSEMPEL 3

Man gentager eksempel 2, idet man dog opvarmer til  $170^\circ\text{C}$  i 8 timer (i stedet for 3 timer), og idet man tilsætter 7,7 g urinstof (i stedet for 5,4 g), og man opnår på denne måde benzoxazolon med et RT på 70% og et TT på 93%.

EKSEMPEL 4

I en autoklav på 140 cm<sup>3</sup>, der indvendigt er beklædt med polytetrafluorethylen, anbringer man:

- 7,2 g o-chlorphenol
- 5 - 0,28 g kobber(I)chlorid.

Man lukker autoklaven, skyller ved hjælp af NH<sub>3</sub> og tilsætter 7 g NH<sub>3</sub>. Man opvarmer til 180°C i 6 timer. Trykket stabiliserer sig fra begyndelsen på ca. 40 bar (relativt tryk), hvorpå det gradvis synker til ca. 26 bar ved omsætningens afslutning.

10

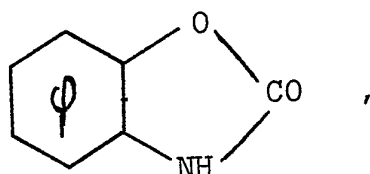
Man køler til 120°C, åbner autoklaven, hvorpå man tilsætter 16,8 g urinstof og 0,6 cm<sup>3</sup> vand. Man opvarmer under atmosfæretryk uden at destillere igennem 2 timer ved 150°C og derpå i 2 timer ved 180°C. Man køler til 120°C, tilsætter 60 cm<sup>3</sup> af en 1 N vandig opløsning af saltsyre, man køler til 20°C og ekstraherer ved hjælp af ethylacetat. I den organiske fase opnår man benzoxazolone med et RT på 56% og et TT på 99%.

15

P a t e n t k r a v :

-----

1. Fremgangsmåde til fremstilling af benzoxazolone med formelen



- 5 k e n d e t e g n e t ved, at o-chlorphenol opvarmes under ammoniaktryk, hvorpå der til reaktionsblandingen sættes urinstof, og at den samlede blanding opvarmes under atmosfærisk tryk og i nærvær af vand, idet reaktionen gennemføres i nærvær af en kobberbaseret katalysator.
- 10 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte kobberbaserede katalysator er en katalysator baseret på et kobber (I) salt.
- 15 3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte katalysator er baseret på kobber (I) chlorid.
4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at trykket i det første trin af omsætningen er mellem 1 og 60 bar, fortrinsvis 3-40 bar.
- 20 5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at ammoniakpartialtrykket i atmosfæren over reaktionsblandingen i det første trin af omsætningen udgør mere end 50% af totaltrykket, fortrinsvis mere end 90% af totaltrykket.

6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-5, k e n -  
d e t e g n e t ved, at molforholdet mellem anvendt  
urinstof og anvendt o-chlorphenol er på mellem 1:1 og  
15:1, fortrinsvis mellem 1,2:1 og 8:1.
- 5 7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-6, k e n -  
d e t e g n e t ved, at reaktionsblandingsens temperatur  
i det første trin af omsætningen er mellem 100°C og  
250°C, fortrinsvis 140°C til 230°C.
- 10 8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-7, k e n -  
d e t e g n e t ved, at reaktionsblandingsens temperatur  
i det andet trin af omsætningen er mellem 80°C og 220°C,  
fortrinsvis 110°C til 190°C.
- 15 9. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-8, k e n -  
d e t e g n e t ved, at katalysatorindholdet i reaktions-  
mediet udgør 0,5-20 vægt-% i forhold til o-chlorphenolen,  
fortrinsvis 2-10 vægt-%.