

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 146204 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 3189/79

(22) Indleveringsdag: 27 jul 1979

(41) Alm. tilgængelig: 29 jan 1980

(44) Fremlagt: 25 jul 1983

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 28 jul 1978 IT 83624/78

(51) Int.Cl.³: C 07 D 237/14
// C 07 D 237/22
// C 07 D 498/04

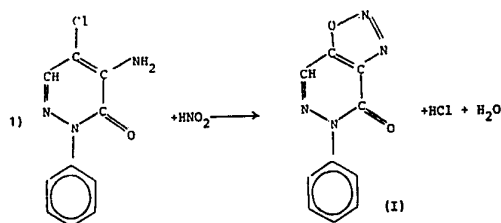
(71) Ansøger: *OXON ITALIA S.P.A.; Milano, IT.

(72) Opfinder: Raimondo *Motta; IT.

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af 4,5-dichlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon

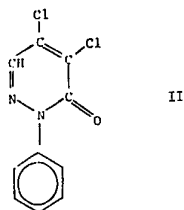
(57) Sammendrag:



hvor forbindelsen (I) opnås ved fortynding med vand og filtrering. I et andet trin omsettes forbindelsen I med thionylchlorid, og slutproduktet II fås ved fortynding med vand og filtrering.

3189-79

4,5-dichlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon med formlen:

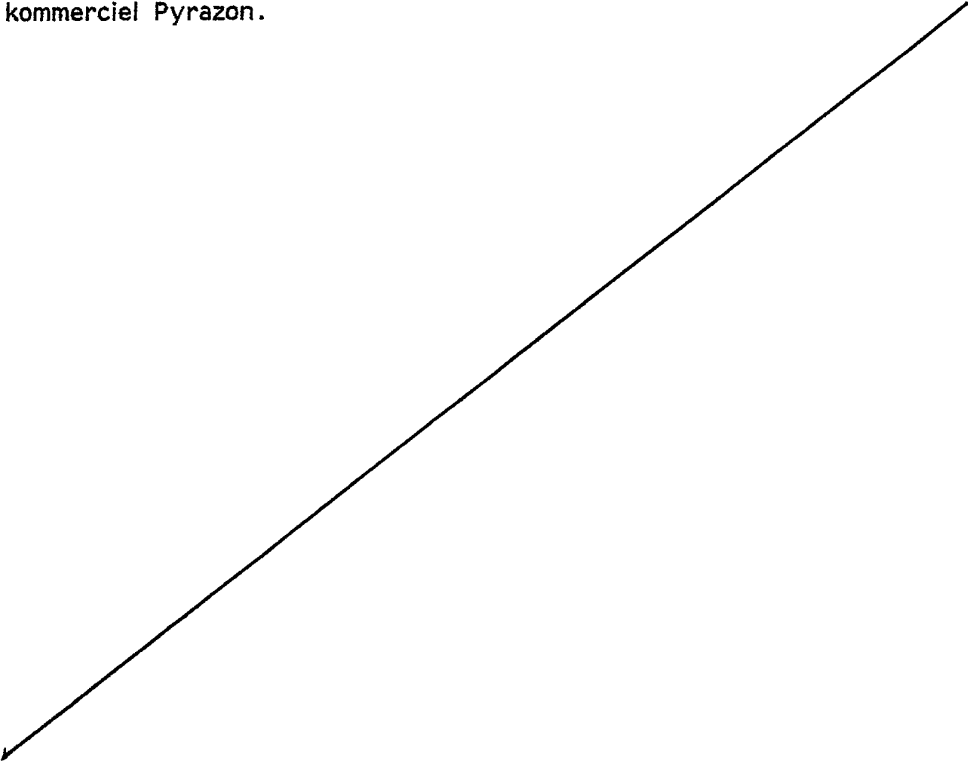


fremstilles ved at 5-chlor-4-amino-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon i et første trin diazoteres ved følgende reaktion:

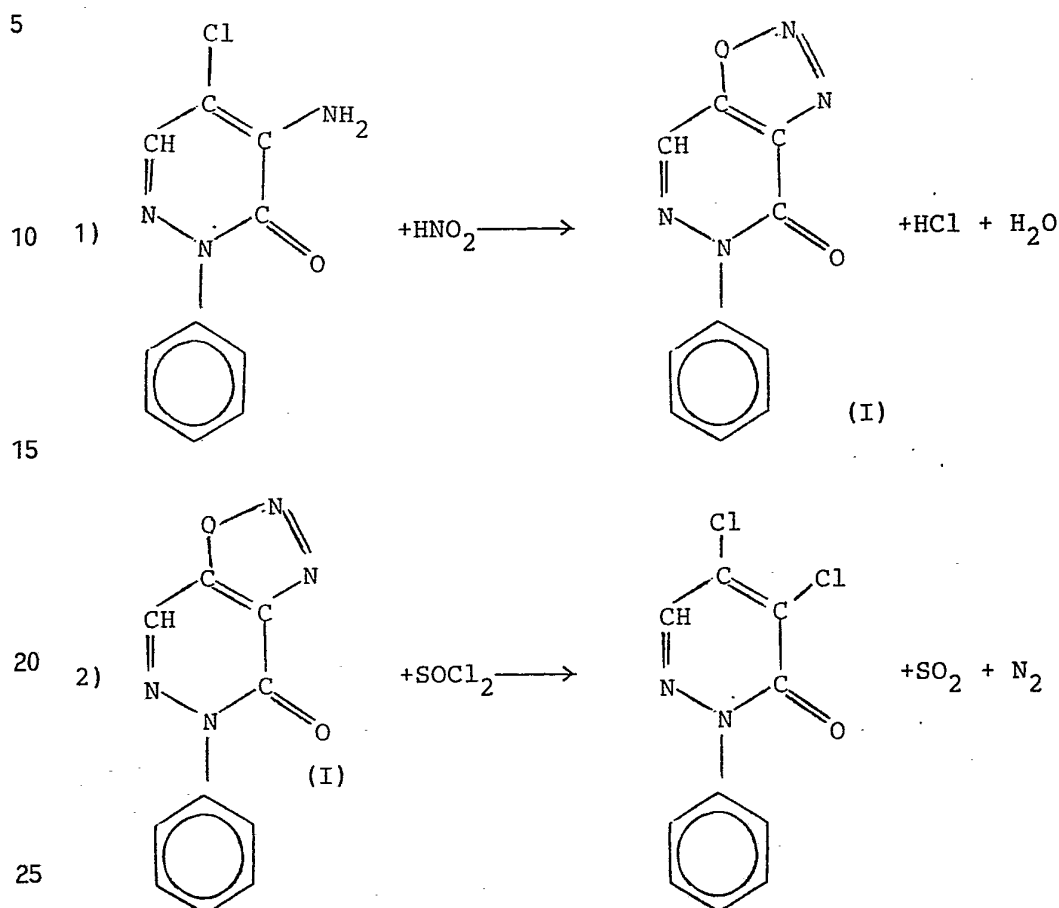
DK 146204 B

Opfindelsen angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af 4,5-dichlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon ud fra 5-chlor-4-amino-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del angivne.

- 5 Det er velkendt indenfor området, at aminering af 4,5-dichlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon (PCC) fører til dannelse af såkaldt kommerciel Pyrazon, dvs. en blanding af to isomerer, hvoraf den ene 5-amino-4-chlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon (PCA) er aktiv som et selektivt ukrudtsbekæmpelsesmiddel eller herbicid, medens den anden
- 10 4-amino-5-chlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon (ISO-PCA), er inaktiv som ukrudtsbekæmpelsesmiddel.

- Formålet med den foreliggende opfindelse er at omdanne 4-amino-5-chlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon (ISO-PCA) til 4,5-dichlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon (dvs. til udgangsproduktet for syntesen af
- 15 kommerciel Pyrazon ved hjælp af aminering). Ved en sådan omdannelse opnås igen blanding af de to isomerer PCA og ISO-PCA, og dette svarer i sidste instans til at omdanne isomeren, som er inaktiv som et ukrudtsbekæmpelsesmiddel til den aktive isomer, eftersom det også er muligt og allerede kendt at adskille de to isomerer, der udgør
- 20 kommerciel Pyrazon.
- 

Fremgangsmåden, som den foreliggende opfindelse angår, er ejendommelig ved, at den udføres i overensstemmelse med følgende to reaktioner:



som ikke er kendt i litteraturen.

30 I det væsentlige omsættes 5-chlor-4-amino-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon først med natriumnitrit i koncentreret HCl og ved lav temperatur under betingelser, der bringer ISO-PCA i fuldstændig opløsning, hvorefter der udføres fortynding med vand og filtrering til opnåelse af et fast kemisk produkt, der ikke kendes indenfor området eller i litteraturen, 35 hvilket produkt uventet hidrører fra diazotering af aminogruppen i udgangsforbindelsen og den efterfølgende eliminering af HCl under ringslutning.

I en anden etape omsættes den ukendte kemiske forbindelse, der er opnået i første etape og hvis struktur bekræftes af forskellige typer

analyser og hvis egenskaber er blevet identificeret, i passende tør form med thionylchlorid i dimethylformamid, hvorefter 4,5-dichlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon adskilles ved fortynding med vand og efterfølgende filtrering.

- 5 Som nævnt er det allerede kendt at opnå kommerciel Pyrazon, dvs. en blanding af PCA og ISO-PCA ud fra den fremstillede forbindelse.

Eksemplet herefter gives til illustration af opfindelsen.

EKSEMPEL

I en reaktionsbeholder anbragtes til første etape:

- 10 1000 ml 37% HCL

og derefter

111 g af ISO-PCA.

Opløsningen var fuldstændig.

- 15 Diazotering udførtes mellem -10°C og 0°C ved dråbevis tilsætning af en opløsning af 38g NaNO_2 i 250 ml vand.

Efter tilsætningen fandt konditionering sted i en halv time. Fortynding udførtes med 100 ml vand under afkøling. Efter konditionering filtreredes bundfaldet fra, vaskedes indtil neutralitet med vand og tørredes.

- 20 Der opnåedes 93 g af et ukendt fast produkt, der har formelen I på højre side af reaktion 1) ovenfor, med et udbytte på 87% af det teoretiske, smeltepunktet af produktet er ca. $113-114^{\circ}\text{C}$.

Til anden etape af fremgangsmåden anbragtes derefter følgende bestanddele i et reaktionskar:

- 25 750 ml dimethylformamid
100 ml thionylchlorid
50 g af forbindelsen (I)

Blandingen opvarmedes til $70-75^{\circ}\text{C}$ og holdtes ved $70-75^{\circ}\text{C}$ i $1\frac{1}{2}$ time.

- 30 Der udførtes afkøling og fortynding med 750 ml vand. Produktet filtreredes fra, vaskedes til neutralitet og tørredes. Der opnåedes 52g 4,5-dichlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon, hvilket giver et udbytte på 92,4% af det teoretiske.

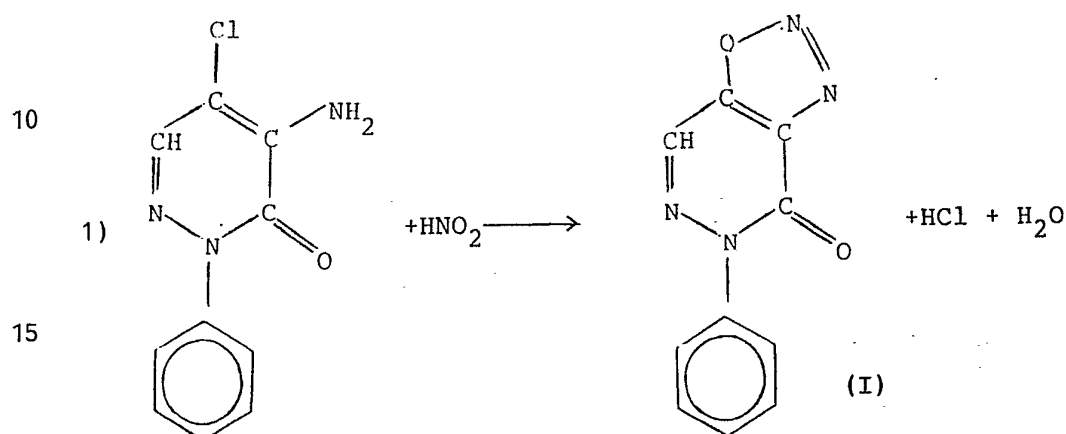
- 35 Produktet (PCC), der er opnået, har et smeltepunkt på $164-165^{\circ}\text{C}$, og analyser af den procentvise sammensætning af dette giver følgende resultat:

C	H	N	Cl	O
teor.				
49,8%(49,79)	2,45%(2,48)	11,55%(11,61)	29,23%(29,46)	6,97%(6,64)

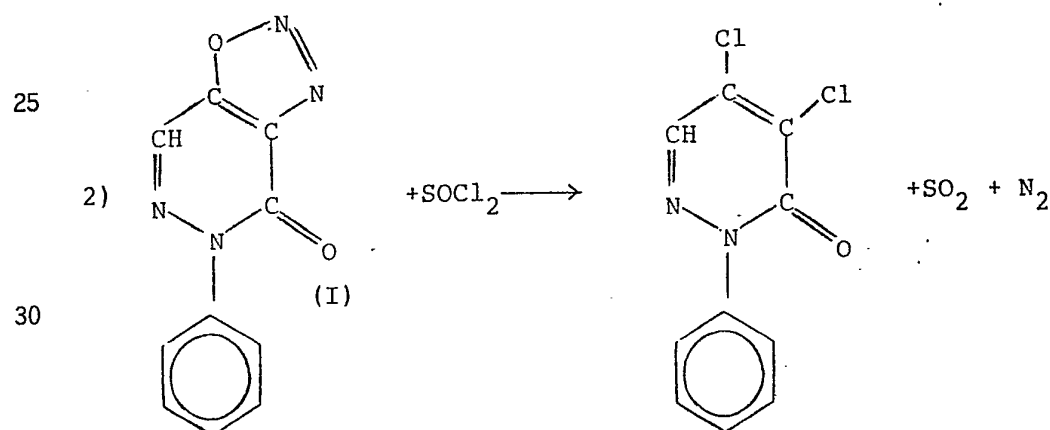
Udfra PCC-forbindelsen, der er fremstillet på denne måde, er det muligt at opnå kommerciel Pyrazon igen ved hjælp af aminering. I DK-patentansøgning nr. 2646/79 er det bl.a. beskrevet, hvorledes kommerciel Pyrazon kan adskilles i dets to komponentisomerer PCA og ISO-PCA, således at det vil være muligt uden særlige problemer at opnå hele produktet i form af PCA, dvs. som aktiv forbindelse set ud fra et herbicidsynspunkt. Dette vil medføre den dobbelte fordel, at man på den ene side er i stand til at fordele den aktive forbindelse alene på jorden i ukrudtsbekæmpende behandlinger, hvilket eliminerer al unødvendig og skadelig forurening, og at man på den anden side er i stand til at omdanne hele produktet til aktiv substans uden at have noget tab eller frasortering af materiale.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af 4,5-dichlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon, kendet tegnet ved, at 5-chlor-4-amino-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon i et første trin diazoteres i overensstemmelse med følgende reaktion:



hvor forbindelsen (I) opnås ved fortynding med vand og filtrering, og at forbindelsen (I) i et andet trin omsættes med thionylchlorid i overensstemmelse med følgende reaktion:



hvor 4,5-dichlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon opnås ved fortynding med vand og filtrering.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, hvor det første trin ved diazotering udføres i opløsning med koncentreret saltsyre med natriumnitrit ved en temperatur på mellem -20°C og $+5^\circ\text{C}$, medens reaktionen i det

andet trin udføres i dimethylformamid ved en temperatur på mellem 40°C og 100°C.

- 5 3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, hvor reaktionstemperaturen i det første trin er på mellem -10°C og 0°C og reaktionstemperaturen i det andet trin er på mellem 70°C og 75°C.

Fremdragne publikationer:
