



(19) Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: AT 396 234 B

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1713/87

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : C07C 275/64  
C07C 273/18

(22) Anmeldetag: 7. 7.1987

(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.1992

(45) Ausgabetag: 26. 7.1993

(30) Priorität:

27.11.1986 IT 67884/86 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen: \_\_\_\_\_

CH-PS 605701

(73) Patentinhaber:

I.P.I.CI. S.P.A.  
NOVATE (IT).

## (54) VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON ROHEM LINURON

(57) Um Spuren von Verunreinigungen zu beseitigen, die von Tetrachlorazobenzol, Tetrachlorazoxybenzol, polychlorierten Diphenylverbindungen und ähnlichem gebildet werden, wird das rohe Linuron einem einzigen Reinigungsvorgang unterworfen, in dem es in einem heißen organischen Lösungsmittel gelöst und nachher durch Abkühlen kristallisiert wird, wobei das ausgefällte Linuron wiedergewonnen wird. Bevorzugte Lösungsmittel sind aromatische Lösungsmittel, vorzugsweise chlorierte. Mit der Behandlung kann der Gehalt an Verunreinigungen auf Werte kleiner als 1 ppm herabgesetzt werden.

B

AT 396 234

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren für die Reinigung von rohem Linuron. Im besonderen betrifft sie ein Verfahren, das dazu dient, um eine wesentliche Beseitigung der Verunreinigungen Tetrachlorazobenzol (TCAB), Tetrachlorazoxybenzol (TCAOB), polychlorierten Diphenylverbindungen (PCB) und ähnlichem von rohem Linuron zu erreichen, wobei diese Verunreinigungen in Spurenkonzentrationen verhanden sind.

5 Vor kurzem wurden in Linuron, einem Harnstoff-Herbizid, das im MERCK-Index, Ausgabe X als Nummer 5336 beschrieben ist, Spuren von TCAB, TCAOB und PCB gefunden, die eine vermutete oder festgestellte karzinogene Wirkung besitzen. Typisch überschreitet die Gesamtkonzentration der drei genannten Bestandteile, die im rohen Linuron gefunden werden, das man durch die Additionsreaktion von Hydroxylamin und 3,4-Dichlorphenylisozyanat und der darauf folgenden Alkylierung mit Dimethylsulfat erhält, keine Werte in der Größenordnung von 1000 ppm. Der Ausdruck "Spuren", der bei dieser Beschreibung verwendet wird, soll Konzentrationen kleiner als 1000 ppm bedeuten.

10 Obwohl die zuständigen Behörden in den verschiedenen Ländern, in denen Linuron Verwendung findet, bisher keine maximal zulässige Konzentration für diese Verbindungen festgelegt haben, ist es in Übereinstimmung mit den maximal zulässigen Konzentrationen für andere Verbindungen, die eine erwartete karzinogene Wirkung besitzen, beispielsweise Nitrosamine, erwünscht, ein Verfahren zu liefern, mit dem diese Verunreinigungen auf Konzentrationen entfernt werden können, die kleiner als 5 oder vorzugsweise kleiner als 1 ppm sind.

15 Unter dem Ausdruck "wesentliche" Beseitigung dieser Verbindungen, der bei dieser Beschreibung verwendet wird, soll die Beseitigung bis zu einer gegebenen maximalen Gesamtkonzentration zumindest unter 5 ppm verstanden werden.

20 Wenn man die technischen und chemischen Schwierigkeiten berücksichtigt, die davon stammen, daß die gleichzeitige Beseitigung der Verunreinigungen erreicht werden soll, die auch in Spurenkonzentrationen vorhanden sind, ist es ein Gegenstand dieser Erfindung, ein Verfahren für die wesentliche Beseitigung dieser Verunreinigungen aus dem Linuron zu liefern, das wirtschaftlich ausgeführt werden kann, ohne eine allzu nachteilige Auswirkung auf die Herstellungskosten zu besitzen.

25 Überraschenderweise wurde nunmehr entdeckt, daß dieser sowie andere Gegenstände, die aus der nun folgenden Beschreibung ersichtlich werden, mit einem Verfahren erreicht werden können, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das rohe Linuron einem einzigen Reinigungsvorgang unterworfen wird, der die Auflösung in einem heißen organischen Lösungsmittel, das dem Linuron in ausreichender Menge beigegeben wird, um seine Auflösung zu erreichen, eine Kristallisierung des Linurons aus dem Lösungsmittel durch eine Abkühlung sowie eine Wiedergewinnung des kristallisierten Linurons enthält.

30 Das Verfahren dieser Erfindung kann direkt als Endstufe im Verfahren für die Herstellung von Linuron angewendet werden, wobei man das Linuron als feuchte Paste erhält. In diesem Fall wird die feuchte Linuron-Paste vorzugsweise in Wasser bei Umgebungstemperatur dispergiert, um eine flüssige Dispersion zu erhalten, der das organische Lösungsmittel beigegeben wird und die erhitzt wird, um die Auflösung des Linurons selbst zu erleichtern. Weiters wurde entdeckt, daß das Vorhandensein von Wasser die Behandlung des Linurons nach der Kristallisierung des Linurons erleichtert.

35 Bei den Lösungsmitteln, die bei diesem Verfahren verwendet werden, handelt es sich vorzugsweise um aromatische Lösungsmittel, vorzugsweise chlorierte Lösungsmittel, z. B. Chlortoluol, Chlorbenzol und Xylool. Aliphatische Kohlenwasserstoffe, in denen Linuron schwach löslich ist, können ebenfalls verwendet werden, wobei diese Lösungsmittel beispielsweise Oktan und sauerstoffhaltige aliphatische Kohlenwasserstoffe sind, beispielsweise Methyläthylketon. Die Verwendung der zuletzt genannten Lösungsmittel führt zu einer Reihe von Nachteilen, die eine geringere Wiedergewinnung und ein schwächeres Trennvermögen im Hinblick auf alle Verunreinigungen mit sich bringen.

40 Das bevorzugte Lösungsmittel ist o-Chlortoluol (OCT), das durch sein hohes Lösungsvermögen gegenüber dem Linuron Vorteile besitzt, da kleinere Mengen des Lösungsmittels verwendet werden können. Wenn man OCT verwendet, so liegt das OCT/Linuron-Verhältnis (Volumen in Liter/Gewicht in Kilogramm) vorzugsweise zwischen 1 und 0,6.

45 Die Kristallisation des Linurons aus dem Lösungsmittel findet statt, ohne daß ein Animpfen nötig ist, wobei die Wiedergewinnung leicht durch Filtrierung erfolgt. Der Wiedergewinnungsertrag von einer 100 %-Ladung Linuron ist sehr hoch und typisch größer als 94 %.

50 Der Kuchen wird vorzugsweise einer wiederholten Waschung mit dem Lösungsmittel selbst unterworfen, um die Mutterlaugen zu beseitigen. Weiters können die Lösungsmittel mehrmals ohne Reinigung wieder in Umlauf gebracht werden, um aufeinanderfolgende Chargen von Linuron zu bearbeiten, womit eine weitere Verbesserung des Ertrags entsteht und die Qualität nicht nachteilig beeinflußt wird.

55 Das technische Linuron, das bei den Versuchen verwendet wurde, die von den Anmeldern durchgeführt wurden, erhielt man durch ein Verfahren, das die Additionsreaktion von 3,4-Dichlorphenylisozyanat mit Hydroxylamin und die darauf folgende Alkylierung mit Dimethylsulfat in Wasser enthält, wobei sich typisch eine Menge von Linuron ergibt, die bei einer Bestimmung mit dem Hydrolyseverfahren in der Größenordnung von 96 % und bei einer Bestimmung mit der HPLC-Analyse in der Größenordnung von 92 % liegt.

60 Eine bei technischem Linuron angewandte HPLC-Analyse zeigt auch das Vorhandensein der entsprechenden monoalkylierten Derivate in Konzentrationen in der Größenordnung von etwa 3 bis 5 Gewichtsprozent, einer großen Anzahl von Verunreinigungen, die von Herstellungsverfahren stammen, z. B. Harnstoffderivate, die in

5 Konzentrationen in der Größenordnung von 0,1 bis 1 % vorhanden sind. Nach dem Reinigungsverfahren der Erfindung wird die Konzentration der meisten genannten Verunreinigungen auf Werte unterhalb der Empfindlichkeitsschwelle des HPLC-Instruments abgesenkt, wobei die Konzentration der wenigen zurückbleibenden Verunreinigungen auf Werte unterhalb von 0,1 % herabgesetzt wird. Die Konzentration des Monoalkylats wird um zumindest 50 % herabgesetzt, wobei sich ein Anstieg im Gehalt des gereinigten Linurons auf 98 % Minimum HPLC ergibt. Dies stellt offensichtlich einen weiteren Vorteil beim Verfahren dieser Erfindung dar.

10 10 Als Ergebnis der Behandlung liegt die spezifische Konzentration der Verunreinigungen PCB, TCAB, TCAOB, die mit einer Massenspektrometrie des gereinigten Linurons bestimmt wurde, immer unter 1 ppm. Im besonderen, wobei dies äußerst überraschend ist, erhielt man Konzentrationen für jede der genannten Verunreinigungen unterhalb von 0,1 ppm oder unter der Empfindlichkeitsschwelle des HPLC-Analysegeräts.

Weitere Merkmale und Vorteile des Verfahrens dieser Erfindung werden aus den folgenden Beispielen ersichtlich.

15 **Beispiel 1**

20 20 290 kg einer feuchten Paste von technischem Linuron, die einen Feuchtigkeitsgehalt von 23 Gewichtsprozent besitzt, wurden in ein Lösungsgefäß geladen, das mit einem Rührwerk und einem Heizmantel versehen war. Das HPLC-Chromatogramm des verwendeten Linurons ist in Fig. 1 dargestellt. Tabelle 1 gibt die Verweilzeiten und Konzentrationen, genormt auf 100 %, für die Bestandteile an, die den Spitzen in Fig. 1 entsprechen. Im Chromatogramm entspricht das Linuron der Spitze mit einer Verweilzeit von 8,38 und das monoalkylierte Derivat der Spitze mit einer Verweilzeit von 5,37. Die Menge der hauptsächlichen Stoffe im verwendeten Linuron, die mit HPLC bestimmt wurde, beträgt 93,4 %. Es ergaben sich folgende Konzentrationen von PCB, TCAB und TCAOB, die mit der Massenspektrometrie bestimmt wurden:

|    |       |       |     |
|----|-------|-------|-----|
| 25 | PCB   | 52,6  | ppm |
|    | TCAB  | 117,2 | ppm |
|    | TCAOB | 12    | ppm |

30 30 350 Liter Wasser wurden unter Rühren in das Lösungsgefäß bei Umgebungstemperatur eingeleitet, worauf 177 Liter von OCT wieder unter Rühren beigegeben wurden, womit das Verhältnis Volumen OCT (Liter)/trockenes Linuron (kg) 0,8 beträgt. Die Temperatur wurde auf 70 °C gebracht, bis das Linuron vollständig aufgelöst war.

35 35 Die erhaltene Zweiphasendispersion wurde in ein durchgerührtes, geschlossenes Kristallisiergefäß geleitet, das mit einem Kühlmantel versehen war, und dann auf eine Temperatur von 0 °C abgekühlt. Die Kristallisation des Linurons beginnt plötzlich bei einer Temperatur von etwa 40 °C.

Das kristalline Produkt, das vom Kristallisiergefäß abgezogen wurde, wird filtriert und mit 30 Litern OCT gewaschen. Zwei weitere Waschungen erfolgen dann mit der gleichen Menge von OCT, worauf eine Waschung mit 100 Litern Wasser durchgeführt wird.

40 40 Nach jeder Waschung wurde eine Probe von Linuron auf Verunreinigungen analysiert, wobei man folgende Werte erhielt.

|                   | PCB<br>(ppm) | TCAB<br>(ppm) | TCAOB<br>(ppm) |
|-------------------|--------------|---------------|----------------|
| 45 45 1. Waschung | 1,5          | 3             | 0,3            |
| 2. Waschung       | 1            | 1,2           | n.b.           |
| 3. Waschung       | n.b.         | n.b.          | n.b.           |

50 50 n. b. = nicht bestimmbar (unter der Empfindlichkeitsschwelle des Analysegeräts (0,2 ppm)).

Das nach den Waschungen erhaltene Produkt, das einen Feuchtigkeitsgehalt von 23 % besitzt, wurde dann getrocknet. Der HPLC-Gehalt der Wirksubstanz betrug 98,5 %.

Fig. 2 zeigt das HPLC-Chromatogramm des gereinigten Linurons, das man unter den gleichen Bedingungen wie beim Chromatogramm von Fig. 1 erhält.

55 55 Tabelle 2 gibt die Verweilzeiten und den Konzentrationsgrad, genormt auf 100, für die identifizierten Spitzen an, wobei die Konzentration größer als der Empfindlichkeitsbereich des Integrators ist. Man erkennt, daß die Konzentration von allen vorhandenen Verunreinigungen anfänglich auf Werte kleiner als 1000 ppm herabgesetzt wird.

Insgesamt werden 199 kg von trockenem Linuron wiedergewonnen, womit sich ein Ertrag von 94 % ergibt, der als Verhältnis von 100 % trockenem Linuron ausgedrückt wird, das man mit 100 % geladenem, trockenem Linuron erhält.

Tabelle 1

Probe: Technisches Linuron von Beispiel 1 Chromatogramm von Fig. 1

5

|    | Spitze Nr. | Verweilzeit | Konzentration |
|----|------------|-------------|---------------|
| 10 | 1          | 1,41        | 0,083         |
|    | 2          | 2,76        | 0,088         |
|    | 3          | 3,93        | 0,117         |
|    | 4          | 4,84        | 0,199         |
|    | 5          | 5,37        | 2,264         |
| 15 | 6          | 5,87        | 0,285         |
|    | 8          | 6,66        | 0,358         |
|    | 10         | 8,38        | 91,951        |
|    | 11         | 9,95        | 0,270         |
|    | 12         | 10,48       | 0,171         |
| 20 | 13         | 11,40       | 0,625         |
|    | 15         | 12,64       | 0,080         |
|    | 18         | 14,87       | 0,875         |
|    | 20         | 16,15       | 0,505         |
|    | 21         | 16,76       | 0,293         |
| 25 | 22         | 17,06       | 0,652         |
|    | 24         | 18,14       | 0,085         |
|    | 26         | 18,90       | 0,096         |
|    | 27         | 19,41       | 0,193         |
|    | 28         | 20,38       | 0,131         |
| 30 | 29         | 21,81       | 0,320         |
|    | 31         | 22,61       | 0,100         |
|    | 34         | 24,78       | 0,119         |
|    | 36         | 26,05       | 0,116         |
|    | gesamt     |             | 100,000       |

35

Tabelle 2

Probe: Gereinigtes Linuron von Beispiel 1 Chromatogramm von Fig. 2

40

|    | Spitze Nr. | Verweilzeit | Konzentration |
|----|------------|-------------|---------------|
| 45 | 4          | 5,28        | 1,840         |
|    | 5          | 5,78        | 0,173         |
|    | 9          | 8,26        | 97,986        |
|    | gesamt     |             | 100,000       |

Beispiel 2

50 Der Versuch von Beispiel 1 wurde mit 298 kg einer Paste von technischem Linuron mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 25 % und einem Gehalt an Wirksubstanz von 93,2 wiederholt, die in das Lösungsgefäß geladen wurde, wobei die Paste folgende Konzentrationen von PCB, TCAB und TCAOB enthielt:

|       |      |     |
|-------|------|-----|
| PCB   | 79,9 | ppm |
| TCAB  | 109  | ppm |
| TCAOB | 10   | ppm |

55 324 Liter Wasser wurden in das Gefäß eingeleitet, worauf unter Rühren 230 Liter des Lösungsmittels OCT beigegeben wurden, das bereits bei der Reinigung von Beispiel 1 verwendet wurde, wobei die Wachungen ohne Vorreinigung erfolgten und die Temperatur dann auf 65 °C gebracht wurde. Die Masse wurde dann auf eine

AT 396 234 B

Temperatur von etwa 0 °C abgekühlt, wobei das kristallisierte Linuron-Produkt drei Waschungen mit 30 Litern OCT und schließlich mit 100 Litern Wasser unterworfen wurde.

Eine Analyse der Linuron-Proben, die nach jeder Waschung genommen wurden, ergab folgenden Gehalt an Verunreinigungen PCB, TCAB und TCAOB.

5

|    |             | PCB<br>(ppm) | TCAB<br>(ppm) | TCAOB<br>(ppm) |
|----|-------------|--------------|---------------|----------------|
| 10 | 1. Waschung | 5,1          | 8,2           | 0,8            |
|    | 2. Waschung | 1,3          | 1,7           | n.b.           |
|    | 3. Waschung | 0,3          | n.b.          | n.b.           |

Insgesamt wurden 207,4 kg trockenes Linuron mit einem HPLC-Gehalt von 98,2 % wiedergewonnen, womit sich ein Ertrag von 98 % ergibt, der wie in Beispiel 1 berechnet wurde.

15

Der Versuch wurde fünfmal wiederholt, wobei die gleiche Menge von Linuron, das den gleichen Gehalt an Verunreinigungen besaß, und die gleiche Menge des Lösungsmittels Verwendung fanden, wobei das wieder in Umlauf gebrachte Lösungsmittel vom oben beschriebenen Versuch wieder verwendet wurde. Auch nach diesen Versuchen ist der Gesamtgehalt an Verunreinigungen PCB, TCAB, und TCAOB auf einen Gesamtwert herabgesetzt, der immer kleiner als 3 ppm ist.

20

Es ist ersichtlich, daß das Prinzip der Erfindung gleich bleibt, während die Ausführungsformen und Einzelheiten der Realisierung im Hinblick auf die Beschreibung und Darstellung stark verändert werden können, da es sich nur um ein nicht einschränkendes Beispiel handelt.

25

PATENTANSPRÜCHE

30

35

1. Verfahren zur Reinigung von rohem Linuron, das Spurenkonzentrationen von Verunreinigungen enthält, die von Tetrachlorazobenzol, Tetrachlorazoxybenzol, polychlorierten Diphenylverbindungen und ähnlichem gebildet werden, dadurch gekennzeichnet, daß das rohe Linuron einem einzigen Reinigungsvorgang unterworfen wird, der das Auflösen des Linurons in einem heißen organischen Lösungsmittel, die darauf folgende Kristallisierung des Linurons aus dem Lösungsmittel durch Abkühlen sowie die Wiedergewinnung des kristallisierten Linurons enthält.

40

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das rohe Linuron in Form einer feuchten Paste zunächst mit Wasser in eine Dispersion übergeführt wird und erst dann die Auflösung im Lösungsmittel erfolgt.

45

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein aromatisches organisches Lösungsmittel, das vorzugsweise chloriert ist, insbesondere Chlortoluol, Chlorbenzol oder Xylol, eingesetzt wird.

50

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel o-Chlortoluol in einem Verhältnis von o-Chlortoluol zu Linuron zwischen 1 und 0,6 (Volumen (Liter)/Gewicht (kg)) eingesetzt wird.

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

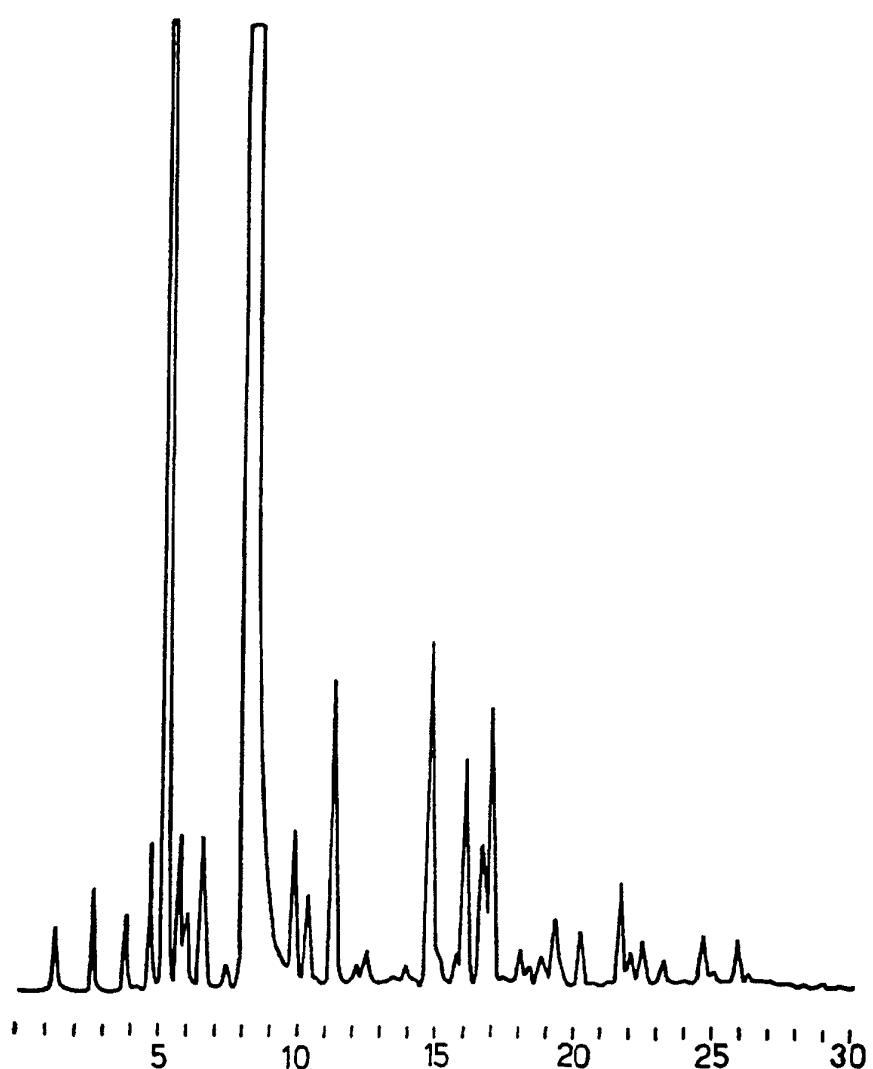
Ausgegeben

26. 7.1993

Blatt 1

Int. Cl.<sup>5</sup>: C07C 275/64  
C07C 273/18

FIG. 1



Ausgegeben

26. 7.1993

Blatt 2

Int. Cl. 5: C07C 275/64  
C07C 273/18

FIG. 2

