



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59519

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 16.IV.1966 (P 114 060)

Pierwszeństwo: 26.V.1965 Czechosłowacja

Opublikowano: 25.III.1970

Kl. 12 p, 10/01

MKP C 07 d 51/04

UKD

Współwłaściciele patentu: Pavel Rapos, Bratysława (Czechosłowacja)
Pavel Winternitz, Bratysława (Czechosłowacja)
Ervin Fedor, Bratysława (Czechosłowacja)
Ervin Sohler, Bratysława (Czechosłowacja)

Sposób wyodrębniania czystego 5-amino-4-chloro-2-fenylopirydazonu-3 z mieszaniny poreakcyjnej po aminowaniu 4,5-dwuchloro-2-fenylopirydazonu-3

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czystego 5-amino-4-chloro-2-fenylopirydazonu-3, o wzorze podanym na rysunku, z technicznej mieszaniny otrzymanej przez aminowanie 4,5-dwuchloro-2-fenylopirydazonu-3, polegający na rozpuszczalnikowej ekstrakcji tej mieszaniny.

5-amino-4-chloro-2-fenylopirydazon-3 otrzymuje się w wyniku reakcji 4,5-dwuchloro-2-fenylopirydazonu-3 z amoniakiem w środowisku metanolu, ewentualnie wody pod ciśnieniem, (opis patentowy NRF nr 1 105 232, brytyjski opis patentowy nr 871 674) lub w stanie stopionym bez użycia ciśnienia.

W pierwszym przypadku techniczna mieszanina oprócz 5-amino-4-chloro-2-fenylopirydazonu-3, zawiera również 5-chloro-4-amino-2-fenylopirydazon-3, 5-hydroksy- ewentualnie 5-metoksy-4-chloro-2-fenylopirydazon-3, jak i inne związki uboczne, takie jak chlorek amonu i ewentualnie nieprzereagowany produkt wyjściowy. Jeżeli reakcję prowadzi się w środowisku bezwodnym, wówczas otrzymana mieszanina reakcyjna nie zawiera 5-hydroksy- czy też 5-metoksy-4-chloro-2-fenylopirydazonu-3. Nieznane są jednak sposoby prowadzenia reakcji, w wyniku których otrzymywano by produkt zawierający więcej niż 75—80% 5-amino-4-chloro-2-fenylopirydazonu-3.

5-amino-4-chloro-2-fenylopirydazon-3 jest związkiem chwastobójczym przeznaczonym przede wszystkim do selektywnego zwalczania chwastów

2

w burakach cukrowych. Pozostałe związki, obecne w technicznej mieszaninie reakcyjnej otrzymywanej przez aminowanie 4,5-dwuchloro-2-fenylopirydazonu-3, z punktu widzenia działania chwastobójczego przy stosowanych ilościach preparatu albo nie wywierają wpływu, albo działają niekorzystnie obniżając selektywność preparatu.

Ogólne dążenie do wytwarzania środków ochrony roślin o możliwie najwyższej zawartości składnika biologicznie czynnego wymaga używania technicznych produktów o możliwie wysokiej czystości.

Wiadomo, że niepożądany 5-chloro-4-amino-2-fenylopirydazon-3, który otrzymuje się przez aminowanie 4,5-dwuchloro-2-fenylopirydazonu-3 można usunąć przez sublimację i otrzymać w ten sposób stosunkowo czysty 5-amino-4-chloro-2-fenylopirydazon-3 (czechosłowacki opis patentowy nr 116 971).

Stwierdzono, że czysty 5-amino-4-chloro-2-fenylopirydazon-3 można korzystnie wyodrębnić z technicznej mieszaniny reakcyjnej, otrzymywanej z aminowania 4,5-dwuchloro-2-fenylopirydazonu-3 przez usunięcie ubocznych substancji organicznych zawartych w technicznej mieszaninie reakcyjnej na drodze ekstrakcji niepolarnym rozpuszczalnikiem z grupy aromatycznych węglowodórów, takich jak na przykład benzen, toluen, ksylen, mono-, dwu- i trójklorobenzen lub ich mieszaniny.

Chlorek amonowy i zanieczyszczenia rozpuszczalne w wodzie usuwa się przez rozpuszczenie ich w wodzie przed lub po ekstrakcji organicznym rozpuszczalnikiem.

Stosowaną w sposobie według wynalazku grupa rozpuszczalników charakteryzuje się wysoką selektywnością uwidoczną w załączonym wykresie, na którym linie ciągle odnoszą się do 5-amino-4-chloro-2-fenylpirydazonu-3 wyrażonego w 10^{-1} g/100 g rozpuszczalnika, linie przerywane do 5-chloro-4-amino-2-fenylpirydazonu-3 wyrażonego w g/100 g rozpuszczalnika, trójkąty oznaczają rozpuszczalność w benzenie przy poszczególnych temperaturach, X — w toluenie, kropki — w ksylenie i kwadraty — w chlorobenzenie. W wyniku zastosowania rozpuszczalnika o wysokiej selektywności można otrzymać 5-amino-4-chloro-2-fenylpirydazon-3 o czystości wyższej niż 92%. Tę wysoką czystość produktu końcowego osiąga się również w przypadku, kiedy techniczna mieszanina reakcyjna zawiera nieprzereagowany 4,5-dwuchloro-2-fenylpirydazon-3, który jest jeszcze łatwiej rozpuszczalny w podanej grupie rozpuszczalników niż 5-chloro-4-amino-2-fenylpirydazon-3.

Pozostałe produkty uboczne reakcji są również bardzo dobrze rozpuszczalne w podanej grupie rozpuszczalników i są usuwane zaraz w pierwszych porcjach rozpuszczalnika.

Przed ekstrakcją wskazane jest rozdrobnienie technicznej mieszaniny reakcyjnej. W przypadku, gdy mieszaninę reakcyjną otrzymano w wyniku aminowania 4,5-dwuchloro-2-fenylpirydazonu-3 w stanie stopionym bez użycia ciśnienia, wówczas stop można bezpośrednio rozpuścić w rozpuszczalniku.

Mieszaninę wyjściową można ekstrahować jednorazowo całą potrzebną ilością rozpuszczalnika, lecz korzystniejsza jest kilkakrotna ekstrakcja określoną częścią rozpuszczalnika.

Stosunkowo niska rozpuszczalność 5-amino-4-chloro-2-fenylpirydazonu-3 w grupie rozpuszczalników stosowanych w sposobie według wynalazku czyni proces oczyszczania szczególnie ekonomicznym, ponieważ umożliwia odzyskanie w przybliżeniu 95% 5-amino-4-chloro-2-fenylpirydazonu-3 w stosunku do jego zawartości w mieszaninie technicznej przed ekstrakcją.

Podane poniżej przykłady wyjaśniają przedmiot wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 100 g technicznej mieszaniny reakcyjnej o zawartości 17,9 g chlorku amonowego i 82,1 g związków organicznych o składzie: 68,62% wagowych 5-amino-4-chloro-2-fenylpirydazonu-3, 19,88% wagowych 5-chloro-4-amino-2-fenylpirydazonu-3, 7,22% wagowych 4,5-dwuchlo-

ro-2-fenylpirydazonu-3, 3,58% wagowych pozostałych ubocznych związków mieści się i mieszając ekstrahuje mieszaniną 593 g ksylenu i 65,9 g tróchlorobenzenu w temperaturze 60°C przez 45 minut.

W temperaturze 60°C oddziela się nierozpuszczalne części od ciekłego ekstraktu przez odsączenie. Placek filtracyjny przemywa się dwukrotnie porcjami 25 ml świeżej mieszaniny ekstrakcyjnej. Rozpuszczalnik zatrzymany przez placek filtracyjny usuwa się przez destylację z parą wodną, przy czym jednocześnie następuje rozpuszczenie się chlorku amonowego w wodzie. Wodną zawiesinę produktu ochładza się do temperatury 20°C, produkt odsąca i przemywa wodą. Po wysuszeniu wilgotnego placaka filtracyjnego otrzymuje się 55,9 g suchego produktu, który zawiera 95,41% 5-amino-4-chloro-2-fenylpirydazonu-3.

Przykład II. 100 g technicznej mieszaniny reakcyjnej (z której usunięto przez rozpuszczenie chlorek amonowy) o składzie podanym w przykładzie I, ekstrahuje się 415 g benzenu. Przebieg reakcji jest analogiczny jak w przykładzie I. Otrzymuje się 70,5 g produktu o zawartości 94% 5-amino-4-chloro-2-fenylpirydazonu-3.

Przykład III. 100 g technicznej mieszaniny reakcyjnej o zawartości 17,9 g chlorku amonowego i 82,1 g związków organicznych o składzie podanym w przykładzie I, ekstrahuje się 659 g ksylenu. Przebieg reakcji jest analogiczny jak w przykładzie I. Otrzymuje się 58,7 g produktu, który zawiera 93,78% 5-amino-4-chloro-2-fenylpirydazonu-3.

Przykład IV. 100 g technicznej mieszaniny reakcyjnej, z której poprzednio usunięto chlorek amonowy, o składzie podanym w przykładzie I, ekstrahuje się 652 g toluenu. Przebieg ekstrakcji jest analogiczny jak w przykładzie I. Otrzymuje się 71,3 g produktu, który zawiera 93,2% 5-amino-4-chloro-2-fenylpirydazonu-3.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wyodrębniania czystego 5-amino-4-chloro-2-fenylpirydazonu-3, z mieszaniny poreakcyjnej po aminowaniu 4,5-dwuchloro-2-fenylpirydazonu-3, oparty na ekstrakcji rozpuszczalnikowej, **znamienny tym**, że zanieczyszczenia organiczne, zawarte w mieszaninie poreakcyjnej usuwa się przez ekstrakcję za pomocą niepolarnego rozpuszczalnika z grupy węglowodorów aromatycznych, takiego jak benzen, toluen, ksylen, tróchlorobenzen lub ich mieszaniny.

Dokonano dwóch poprawek



