



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

265 786

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 07 D 237/04

(22) Prihlášené 03 12 87

(21) PV 8945-87.D

(40) Zverejnené 10 02 89

(45) Vydané 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

SOHLER ERVÍN RNDr. CSc., VANEK JURAJ ing., BRATISLAVA, MRVA BOHUMÍR ing.,  
JUR pri Bratislave, KOVAČIČ HENRICH, PEZINOK, LACKO JURAJ, BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu

(57) Podstatou riešenia je využitie matečných lúhov, zostávajúcich po oddelení 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu pripraveného reakciou 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu s vodným roztokom amoniaku v prítomnosti sodnej soli kyseliny 4-fenolsulfónovej ako katalyzátora, v ďalšom cykle výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu. K uvedeným matečným lúhom, obsahujúcim chlorid amónny, amoniak a sodnú soľ kyseliny 4-fenolsulfónovej sa pridá pri teplote 10 až 45 °C v ľubovoľnom poradí vodný roztok hydroxidu sodného o koncentrácii 20 až 50 %, vodný roztok kyseliny 4-fenolsulfónovej o koncentrácii 40 až 80 %, 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazín a chýbajúci podiel amoniaku, pričom mólový pomer medzi 4-fenolsulfónovou kyselinou a hydroxidom sodným je 1:1 a mólový pomer medzi chloridom amónnym a hydroxidom sodným je 1:0,1 až 1,1 a získaná zmes sa známym spôsobom nechá zreagovať na 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazín.

Vynález sa týka spôsobu výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu reakciou 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu s vodným roztokom amoniaku za prítomnosti v reakcii vytvoreného technického katalyzátora.

4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazín je účinnou látkou herbicídneho prípravku určeného predovšetkým na selektívne ničenie burín v cukrovej repe (Burex, Pyramín).

Doteraz sú známe viaceré spôsoby výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu. Podľa čs. AO 120 858 podstata výroby spočíva v reakcii 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu plynným amoniakom pri teplote udržiavajúcej reakčnú zmes vo forme taveniny. Ďalšie spôsoby výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu spočívajú v reakcii 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu s vodným roztokom amoniaku za tlaku a pri zvýšenej teplote (GB č. 871 674) poprípade ešte za prítomnosti katalyzátora.

Predmetom čs. AO 214 843 je spôsob výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu za prítomnosti 4-fenolsulfónovej kyseliny ako katalyzátora, pričom po separácii žiadaného produktu sa matečný roztok po doplnení chýbajúcich zložiek a to amoniaku a kyseliny 4-fenol-sulfónovej opäť použije v procese výroby.

Použitie katalyzátora a to sodnej soli kyseliny 4-fenolsulfónovej pri výrobe 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu reakciou 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu s vodným roztokom amoniaku popisuje čs. AO 226 250.

Výroba 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu reakciou 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu s vodným roztokom amoniaku za prítomnosti technického katalyzátora - sodnej soli kyseliny fenol-4-sulfónovej obsahujúcej chlorid sodný prípadne aj chlorid amónny je predmetom AO č. 268 061.

Teraz bol zistený spôsob výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu reakciou 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu s vodným roztokom amoniaku za prítomnosti v reakcii vytvoreného technického katalyzátora - sodnej soli kyseliny 4-fenolsulfónovej pri mólovom pomere k 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu 0,1 až 1,5:1 a pri vzájomnom pomere 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu a amoniaku 1:2 až 50 pri teplote 100 až 200 °C a tlaku 0,1 až 5,0 MPa podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že do roztoku zostávajúceho po odfiltrovaní 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu, ktorý obsahuje chlorid amónny, amoniak a sodnú soľ kyseliny 4-fenolsulfónovej sa pridá pri teplote 10 až 45 °C v ľubovoľnom poradí vodný roztok hydroxidu sodného o koncentrácii 20 až 50 %, vodný roztok kyseliny 4-fenolsulfónovej o koncentrácii 40 až 80 %, 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazín a chýbajúci podiel amoniaku, pričom mólový pomer medzi 4-fenolsulfónovou kyselinou a hydroxidom sodným je 1:1 a medzi chloridom amónnym a hydroxidom sodným 1:0,1 až 1,1 a získaná zmes sa známym spôsobom nechá zreagovať na žiadaný 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazín.

Výhodou postupu podľa vynálezu je tá skutočnosť, že technický katalyzátor - sodná soľ 4-fenolsulfónovej kyseliny sa pripravuje priamo v reakčnej zmesi počas reakcie.

Hydroxid sodný, ktorý sa pridáva do reakčnej zmesi neutralizuje kyselinu 4-fenolsulfónovú na sodnú soľ a počas reakcie rozloží chlorid amónny, na amoniak potrebný pri aminácii a chlorid sodný ktorý spolu so sodnou soľou kyseliny 4-fenolsulfónovej zaručí vysokú čistotu a výťažok žiadaného 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu.

Doteraz pri príprave 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu sodná soľ 4-fenol-sulfónovej kyseliny sa pripravovala izolovane z kyseliny 4-fenolsulfónovej a následnou filtráciou, čím vznikli straty dané jej rozpustnosťou vo vode a dochádzalo k znečisteniu odpadových vôd.

Nasledujúce príklady ozrejmuju, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

#### P r í k l a d 1

Do tlakovej nádoby sa predložilo 80 g filtrátu z predchádzajúceho pokusu po odfiltrovaní 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu s obsahom 3,1 g chloridu amonného, 3,8 g sodnej soli kyseliny 4-fenolsulfónovej a 7 g amoniaku ku ktorému sa pridalo 8,6 g 40 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného pri teplote filtrátu 20 °C, 6,6 g 75 %-ného vodného roztoku kyseliny 4-fenolsulfónovej, 18 g 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu a 20 g 27 %-ného vodného amoniaku. Reakčná zmes sa vyhriala na 160 °C po dobu 4 hodín, pričom sa dosiahol tlak v reakčnej nádobe 0,7 MPa. Po ochladení reakčnej zmesi sa produkt odfiltroval. Získalo sa 16,3 g 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu o čistote 99,1 %. Výťažok predstavuje 97,5 % teórie.

#### P r í k l a d 2

Do zásobníka sa predložilo 700 kg filtrátu po odfiltrovaní 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu z predchádzajúceho pokusu s obsahom 34 kg chloridu amonného a 51 kg sodnej soli kyseliny 4-fenolsulfónovej. K filtrátu za miešania sa pridalo 250 kg mokrého koláča 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu o sušine 60 %. K zmesi sa potom pridalo 92,2 kg 40 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného a 71,5 kg 70 %-ného vodného roztoku kyseliny 4-fenolsulfónovej. Zmes sa potom dosýtila 150 kg plynného amoniaku pri teplote zmesi 30 až 35 °C. Reakčná zmes sa potom dávkovala kontinuálne do rúrkového reaktora vyhrievaného na 150 °C rýchlosťou 100 kg/hodiny. Pomocou redukčného ventilu sa udržiaval tlak v reakčnej zóne na hodnote 2,0 MPa, pričom zádrž reakčnej zmesi v reaktore bola 8 minút. Reakčná zmes po expanzii sa ochladila a technický 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazín sa izoloval filtráciou. Za 1 hodinu sa získalo 10,7 kg 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu o čistote 98,9 %. Výťažok predstavuje 97 % teórie.

#### P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu reakciou 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu s vodným roztokom amoniaku za prítomnosti v reakcii vytvoreného technického katalyzátora sodnej soli kyseliny 4-fenolsulfónovej pri mólovom pomere k 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu 0,1 až 1,5:1 a pri vzájomnom mólovom pomere 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu a amoniaku 1:2 až 50 pri teplote 100 až 200 °C a tlaku 0,1 až 5,0 MPa vyznačujúci sa tým, že do roztoku zostávajúceho po odfiltrovaní 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu, ktorý obsahuje chlorid amónny, amoniak a sodnú soľ kyseliny 4-fenolsulfónovej sa pridá pri teplote 10 až 45 °C v ľubovoľnom poradí vodný roztok hydroxidu sodného o koncentrácii 20 až 50 %, vodný roztok kyseliny 4-fenolsulfónovej o koncentrácii 40 až 80 %, 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazín a chýbajúci podiel amoniaku, pričom mólový pomer medzi 4-fenolsulfónovou kyselinou a hydroxidom sodným je 1:1 a medzi chloridom amónnym a hydroxidom sodným je 1:0,1 až 1,1 a získaná zmes sa nechá zreagovať na žiadaný 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazín.