



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

227947

(11)

(B1)

/22/ Prihlášené 15 11 82
/21/ /PV 8095-82/

(40) Zverejnené 26 08 83

(45) Vydané 15 05 86

(51) Int. Cl.³

C 07 D 237/04

(75)
Autor vynálezu

SOHLER ERVÍN RNDr. CSc., TRUCHLIK ŠTEFAN ing. CSc.,
SUTORIS VIKTOR prof. RNDr. CSc., JONÁŠ FRANTIŠEK ing., BRATISLAVA
KOVÁČIČ HENRICH, PEZINOK, MILÁNOVÁ ALENA ing., ŠMIDA TIBOR ing.,
BRATISLAVA

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

1

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 plynným amoniakom pri teplote udržiavajúcej reakčnú zmes vo forme taveniny, za prítomnosti katalyzátora.

4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazín je herbicíd určený predovšetkým na selektívne ničenie burín v cukrovej repe /Burex, Pyramín/.

Doteraz sú známe spôsoby výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu vo vodnom prostredí /brit. pat. č. 871 674, EP 28-359/ ako aj v organických rozpúšťadlách /NDR pat. č. 131 172/.

Dalšie známe postupy výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu spočívajú v aminácii 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu plynným amoniakom pri teplote udržiavajúcej reakčnú zmes vo forme taveniny pričom sa využíva vyšší špecifický výkon aparatury ako aj možnosť pracovať s pomerne malým prebytkom čpavku /čs. pat. 120 858, čs. aut. osv. 189 538/. Predmetom čs. AO 208 446 je spôsob výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu už popísaným postupom za prítomnosti močoviny.

Spôsob výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu vo forme taveniny má aj niektoré nedostatky.

Je to napríklad pomerne dlhá reakčná doba a hlavne vysoký obsah neaktívneho izoméru, t. j. 5-amino-1-fenyl-4-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu v technickom produkte, ktorý predstavuje cca 20 až 24 % hmotnosti.

227947

Teraz sa zistil spôsob výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu reakciou 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu s plynným amoniakom, prípadne v prítomnosti sulfidového výluhu, močoviny alebo ich zmesi, pri teplote udržiavajúcej reakčnú zmes vo forme taveniny podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že reakcia sa uskutoční v prítomnosti katalyzátora pri reakčnej teplote 170 až 220 °C, pričom mólový pomer 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu a katalyzátora je 1:0,01 až 0,5.

Katalyzátorom je podľa vynálezu zlúčenina všeobecného vzorca I



v ktorom R_1 znamená vodík, alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, aralkyl, fenoxylalkyl, X znamená vodík, skupinu $-NH_4$ alebo alkalický kov.

Katalyzátorom môže byť tiež zlúčenina všeobecného vzorca II,



v ktorom R_2 znamená vodík, halogén alebo hydroxyskupinu, X má už uvedený význam, alebo zlúčenina všeobecného vzorca III,



v ktorom R_3 znamená vodík, skupinu OH, X má už uvedený význam.

Výhodou nového postupu je skutočnosť, že sa zvýši reakčná rýchlosť oproti doterajším spôsobom prípravy 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu vo forme taveniny, čo predstavuje zníženie energetických požiadaviek a možnosť zvyšovania kapacity výroby. Ďalej je potrebné zdôrazniť, že podľa tohto postupu sa zníži obsah 5-amino-1-fenyl-4-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu, t. j. neaktívneho izoméru v technickom produkte, čo znamená zvýšenie výťažku 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu.

Nasledujúce príklady ozrejmujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Pr í k l a d 1

Do reaktora valcovitého tvaru o objeme 150 ml sa nadávkovalo 50 g čistého 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu, 1 g sulfidového výluhu a 2,5 g octanu draselného. Pri 180 °C sa zavádzal amoniak do reakčnej zmesi takou rýchlosťou, aby dávkované množstvo bolo v malom prebytku voči spotrebe. Po 3 hodinách bola reakcia ukončená. Ochladená tavenina sa rozdrtila a prítomný chlorid amónny sa vymyl vodou.

Výsledný technický produkt hmotnosti 43,2 g malo nasledovné zloženie stanovené kvapalinovou chromatografiou: 81,6 % 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu a 13,6 % 5-amino-1-fenyl-4-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu.

P r í k l a d 2

Do aparatury popísanej v príklade 1 sa nadávkovalo 51,7 g 96,7 %-ného 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu a 2 g kyseliny maslovej. Postupom už popísaným v príklade 1 sa získalo 43,1 g technického produktu o zložení 79,5 % 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu, 13,9 % 5-amino-1-fenyl-4-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu a 0,6 % nezreagovaného 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu.

P r í k l a d 3

Do aparatury popísanej v príklade 1 sa nadávkovalo 51,7 g 96,7 %-ného 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu, 1 g sulfitového výluhu a 2,5 g fenoxyoctovej kyseliny. Postupom popísaným už v príklade 1 sa získalo 45 g technického produktu o zložení: 78,7 % 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu, 16,6 % 5-amino-1-fenyl-4-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu.

P r í k l a d 4

Do aparatury popísanej v príklade 1 sa nadávkovalo 50 g 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu, 1 g sulfitového výluhu a 7,5 g draselnej soli benzoovej kyseliny. Pri 200 °C sa zavádzal amoniak do reakčnej zmesi. Po 2 hodinách bola reakcia ukončená. Ochladená tavenina sa rozdrtila a prítomný chlorid amónny sa vymyl vodou.

Výsledný technický produkt o hmotnosti 42,1 g malo zloženie: 82,2 % 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu, 11,8 % 5-amino-1-fenyl-4-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu a 0,2 % nezreagovaného 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu.

P r í k l a d 5

Postupom a navážkami ako v príklade 4 s rozdielom, že namiesto draselnej soli benzoovej kyseliny sa použilo 5 g 4-hydroxybenzoovej kyseliny sa získalo 44,9 g technického produktu o zložení: 81,9 % 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu, 13,2 % 5-amino-1-fenyl-4-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu a 0,2 % nezreagovaného 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu.

P r í k l a d 6

Postupom a navážkami ako v príklade 4 s rozdielom, že namiesto draselnej soli benzoovej kyseliny sa použilo 2 g 2-chlorbenzoovej kyseliny, sa získalo 45,4 g technického produktu o zložení: 79,8 % 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu, 15,4 % 5-amino-1-fenyl-4-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu a 0,9 % nezreagovaného 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu.

P r í k l a d 7

Do aparatury popísanej v príklade 1 sa navážilo 50,6 g 98,7 %-ného 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu, 0,5 g sulfitového výluhu, 2,5 g benzénsulfonanu sodného a 0,5 g močoviny. Ďalší postup sa uskutočnil podľa príkladu 1. Získalo sa 46,5 g technického produktu o zložení: 80,6 % 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu, 18,3 % 5-amino-1-fenyl-4-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu a 0,4 % nezreagovaného 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

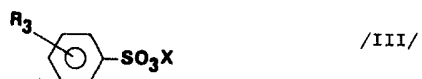
Spôsob výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu reakciou 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu s plynným amoniakom, prípadne v prítomnosti sulfitového výluhu a/alebo močoviny, pri teplote udržiavajúcej reakčnú zmes vo forme taveniny vyznačujúci sa tým, že reakcia sa uskutočňuje v prítomnosti katalyzátora zo skupiny zahrňajúcej zlúčeniny všeobecného vzorca I



v ktorom R_1 znamená vodík, alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, aralkyl, fenoxýalkyl, X znamená vodík, skupinu $-\text{NH}_4$ alebo alkalický kov a/alebo zlúčeniny všeobecného vzorca II



v ktorom R_2 znamená vodík, halogén alebo hydroxyskupinu a X má už uvedený význam a/alebo zlúčeniny všeobecného vzorca III



v ktorom R_3 znamená vodík, hydroxyskupinu a X má už uvedený význam

pri reakčnej teplote 170 až 220 °C, pričom mólový pomer 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu a katalyzátora je 1:0,01 až 0,5.