



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 197 194

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené

(21) PV 6747-78

17 10 78

(40) Zverejnené

31 07 79

(45) Vydané

15 08 83

(11) (B 1)

(51) Int. Cl. ³ C 07 D 23710

// C 07 D 237/10,

237/12, 237/14

(75)

Autor vynálezu

SOHLER ERVÍN RNDr., HUTÁR EDUARD ing., RAPOŠ PAVOL ing. CSC.,

TRUHLÍK ŠTEFAN ing. CSC., SEIDLER LUDOVÍT a VANEK JURAJ ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob kontinuálnej výroby 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ónu

1

Predmetom vynálezu je spôsob kontinuálnej výroby 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ónu z mukochlórovej kyseliny a fenyldiazínhydrochloridu vo vodnom prostredí za prítomnosti inertného nepolárneho rozpúšťadla a zariadenie na prevádzanie tohoto spôsobu.

1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ón je východiskovým produktom pri výrobe herbicidného prípravku s účinnou látkou 1-fenyl-4-amino-5-chlórpyridazín-6-ón na selektívne ničenie burín v cukrovej repe /Burex, Pyramin/.

Až doteraz boli známe spôsoby výroby 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ónu, napríklad podľa firmy Monsanto Chemical Co /USA pat. 2 628 181/ reakciou kyseliny mukochlórovej a fenyldiazínhydrochloridu vo vode za prítomnosti uhličitanu sodného, pričom vzniknutý produkt fenyldiazón kyseliny mukochlórovej sa izoluje a varom v ľadovej octovej kyseline sa prevedie na 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ónu.

Ďalší známy spôsob výroby sa uskutočňuje podľa DAS 1 086 238, pri ktorom sa nechá reagovať kyselina mukochlórová a fenyldiazín v prostredí organického rozpúšťadla, pričom reakciou vytvorená voda sa nepretržite odstraňuje z reakčného prostredia vo forme azeotropu.

Postupom podľa pat. Brit. 881 616 a Franc pat. 1 261 605 sa uskutočňuje reakcia kyseliny mukochlórovej a fenyldiazínhydrochloridu v prostredí zriedenej kyseliny soľnej. Kontinuálne prevedenie uvedeného postupu v kaskáde viacerých kotlov je predmetom DOS 1 545 595.

Vzniknutý produkt 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ón v popísaných postupoch sa izoluje

filtráciou.

Teraz sa zistil nový spôsob kontinuálnej výroby 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ónu reakciou kyseliny mukochlórovej a fenylylhydrazínhydrochloridu vo vodnom prostredí v prítomnosti inertného nepolárneho rozpúšťadla zo skupiny zahrňujúcej aromatické uhľovodíky, halogenové aromatické uhľovodíky a halogénové alifatické uhľovodíky s 1 až 3 atómami uhlíka. Podstata vynálezu spočíva v tom, že vodný roztok kyseliny mukochlórovej o koncentrácii 3 až 50 %, vodný roztok fenylylhydrazínhydrochloridu o koncentrácii 3 až 50 %, alebo priamo fenylylhydrazín a vodný roztok kyseliny chlorovodíkovej a inertné nepolárne rozpúšťadlo, sa pri vzájomnom pomere kyseliny mukochlórovej a fenylylhydrazínu 0,8 až 1,2:1 súčasne dávajú do reakčného prostredia, v ktorom sa udržiava teplota 30 až 150 °C. V ďalšom sa z reakčnej zmesi kontinuálne oddelí roztok reakčného produktu v inertnom nepolárnom rozpúšťadle a 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ón sa následne izoluje.

Spôsob kontinuálnej výroby 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ónu podľa vynálezu možno s výhodou prevádzkať na zariadení, ktorého jeden príklad prevedenia je schématicky znázornený na pripojenom výkrese.

Zariadenie pozostáva z reaktora 1, opatreného prívodmi 11, 12, 13 a prípadne miešadlom 14 a kondenzátorom 15, spojeným cez odvod 16 s deličkou 2 opatrenou vývodmi 21 a 22.

Do reaktora 1, opatreného prípadne miešadlom 14 a kondenzátorom 15, sa súčasne dávajú vodný roztok kyseliny mukochlórovej o koncentrácii 3 až 50 % prívodom 11, vodný roztok fenylylhydrazínhydrochloridu o koncentrácii 3 až 50 % prívodom 12 a inertné nepolárne rozpúšťadlo prívodom 13 pri vzájomnom pomere kyseliny mukochlórovej a fenylylhydrazínu 0,8 až 1,2:1. V reaktore sa udržiava teplota 30 až 150 °C. Reakčná zmes odteká cez odvod 16 do deličky 2, v ktorej sa kontinuálne oddelí roztok reakčného produktu v inertnom nepolárnom rozpúšťadle a odteká vývodom 21. Vývodom 22 sa odvádza odpadová voda.

Výhodou navrhovaného postupu je, že pri kontinuálnom prevedení reakčnej zmes pozostávajúca z dvoch čírych dobre miešateľných fáz, pričom pri doteraz známych postupoch je kontinuálna výroba 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ónu spojená s vypadávaním takej fázy produktu, ktorá je ťažko miešateľná a transportovateľná. V tejto súvislosti sa tiež uvádza, že môže dôjsť k nalepovaniu produktu na steny výrobného zariadenia.

Ďalšou výhodou postupu podľa vynálezu je, že po ukončení reakcie sa organická fáza od vodnej veľmi dobre oddeľuje a výsledný produkt sa dá z organickej fázy separovať destiláciou alebo destiláciou s vodnou parou.

Výhodou postupu podľa vynálezu je tiež skutočnosť, že fenylylhydrazín sa k reakcii môže použiť vo forme technického fenylylhydrazínu, fenylylhydrazínhydrochloridu alebo roztoku fenylylhydrazínsulfonátu sodného, ktorý sa v procese reakcie hydrolyzuje na fenylylhydrazínhydrochlorid, ktorý ďalej reaguje.

Zvláštnou výhodou procesu je, že vzhľadom na dvojfázový systém, v ktorom ako organická tak aj vodná fáza sú číre roztoky, je reakcia uskutočniteľná v kotlovom reaktore, v systéme kaskády kotlových reaktorov, v kolónovom systéme, v kruhových reaktorech alebo v ich kombinácii.

spôsob výroby 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ónu ilustrujú, ale neobmedzujú nasledujúce príklady.

Príklad 1

Aparatúra pozostáva z vertikálnej kolóny s pulzátorom, opatrenej prívodom pre roztok kyseliny mukochlórovej, pre roztok fenyldiazínhydrochloridu a pre xylén a prepacom do deličky. Parametre zariadenia: kolóna s dierevanými prepážkami výšky 2000 mm je opatrená v spodnej časti pulzátorom. Objem deličky je 20 l. Do spodnej časti kolóny sa súčasne dávajú kontinuálne 560 g 14,4 %-ného vodného roztoku fenyldiazínhydrochloridu, 560 g 17,6 %-ného vodného roztoku kyseliny mukochlórovej a 785 ml xylénu za 1 minútu. Reakčná zmes sa v kolóne udržiava pri teplote 85 až 92 °C a prepacom v hornej časti kolóny odteká do deličky, v ktorej sa kontinuálne oddeľuje xylénový roztok reakčného produktu od vodnej vrstvy. Oddestilovaním xylénu sa izoluje 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ón o čistote 96,1 %.

Príklad 2

Postupom a v aparatúre popísanej v príklade 1 sa uskutočňuje kontinuálna príprava 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ónu s tým rozdielom, že ako rozpúšťadlo sa dávkuje chlórbenzén v množstve 900 ml za 1 minútu. Azeotropickým vydestilovaním chlórbenzénu z roztoku produktu po predchádzajúcom oddelení od vodnej vrstvy sa izoluje 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ón čistoty 95,9 %.

Príklad 3

Do aparatúry popísanej v príklade 1 sa súčasne dávajú 700 g vodného roztoku fenyldiazínhydrochloridu o koncentrácii 8 %, 277 g vodného roztoku kyseliny mukochlórovej o koncentrácii 20 % a 250 ml 1,2-dichlórétanu za 1 minútu. Reakčná zmes v kolóne sa udržiava pri teplote 70 °C a prepacom v hornej časti kolóny odteká do deličky, v ktorej sa kontinuálne oddeľuje dichlórétanový roztok reakčného produktu od vodnej vrstvy. Oddestilovaním 1,2-dichlórétanu za atmosférického tlaku sa izoluje technický 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ón čistoty 97,2 %.

Príklad 4

Aparatúra pozostáva z kaskády troch kotlov vzájomne spojených prepacovými potrubiami.

Do prvého kotla sa súčasne dávajú kontinuálne 100 dielov vodného roztoku fenyldiazínzindisulfonátu sodného 10 %-ného, 100 dielov vodného roztoku kyseliny mukochlórovej koncentrácie 4,6 %, 23 dielov 31 %-nej kyseliny chlorovodíkovej a 45 dielov xylénu za 1 hodinu. Reakčná zmes za intenzívneho miešania sa udržiava pri teplote 90 až 92 °C a prepacovými potrubiami preteká kaskádou kotlov do deličky, v ktorej sa oddeľuje xylénový roztok reakčného produktu od vodnej fázy.

Technický 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ón o čistote 96,4 % sa izoluje z xylénového roztoku po predchádzajúcom oddestilovaní rozpúšťadla.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob kontinuálnej výroby 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ónu reakciou kyseliny mukochlórovej a fenyldiazínhydrochloridu vo vodnom prostredí v prítomnosti inertného nepolárneho

ho rozpúšťadla zo skupiny zahrňujúcej aromatické uhľovodíky, halogénované aromatické uhľovodíky a halogénované alifatické uhľovodíky s 1 až 3 atómami uhlíka, vyznačujúci sa tým, že vodný roztok kyseliny mukochlórovej koncentrácie 3 až 50 %, vodný roztok fenyldrazín-hydrochloridu koncentrácie 3 až 50 %, alebo priamo fenyldrazín a vodný roztok kyseliny chlorovodíkovej, a inertné nepochlárne rozpúšťadlo, sa pri vzájomnom pomere kyseliny mukochlórovej a fenyldrazínu 0,8 až 1,2:1 súčasne dávajú do reakčného prostredia, v ktorom sa udržiava teplota 30 až 150 °C, pričom ďalej sa z reakčnej zmesi kontinuálne oddeli roztok reakčného produktu v inertnom nepochlárnom rozpúšťadle a 1-fenyl-4,5-dichlórpyridazín-6-ón sa následne izoluje.

2. zariadenie na prevádzanie spôsobu podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že pozostáva z reaktora /1/ opatreného prívodmi /11, 12, 13/ a prípadne miešadlom /14/ a kondenzátorom /15/, spojeným cez odvod /16/ s deličkou /2/ opatrenou vývodmi /21 a 22/.

1 výkres

