



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

229 170

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 22.12.82

(21) PV 9490-82

(51) Int. Cl.

C 07 D 237/10

(C 07 D 237/10,

237/12,

237/22

(40) Zverejnené 15.09.83

(45) Vydané 01.01.86

(75)

Autor vynálezu

SOHLER ERVÍN RNDr.CSc.,

TRUCHLIK ŠTEFAN ing. CSc.,

FRAJŠTÁK PAVOL ing., BRATISLAVA

(54)

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

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 pri zvýšenej teplote a tlaku za prítomnosti inertných anorganických a/alebo povrchovoaktívnych látok.

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

Doteraz sú známe viaceré spôsoby výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu. Podľa čs. pat. 120 858 a čs. AO 189 538 postup výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu spočíva v aminácii 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu plynným amoniakom pri teplote udržiavajúcej reakčnú zmes vo forme taveniny. Predmetom čs. AO 208 446 je spôsob výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu už popísaným postupom za prítomnosti močoviny.

Ďalšie 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 v organických rozpúšťadlách /NDR pat. 131 172/ ako aj vo vodnom prostredí za zvýšenej teploty a tlaku /Brit. pat. 871 674; EP 28-359/. Tento postup výroby 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu pri svojich výhodách ako napr. získanie technického produktu vo vysokej čistote, má aj svoje nedostatky pri priemyselnej výrobe. Pri aminácii 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu vodným roztokom amoniaku pri zvýšenej teplote a tlaku, reakčná zmes tvorí homogenný roztok v reaktore. Po jeho ochladení vypadáva tuhý 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazín, ktorý sa usadzuje na chladné steny reaktora t.j. dochádza k inkrustácii. Táto skutočnosť sťažuje izoláciu technického 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu z reaktora.

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 vodným roztokom amoniaku, prípadne v prítomnosti katalyzátora, pri teplote 80 až 200° C a tlaku 0,1 až 5,0 MPa podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že k reakčnej zmesi sa pridajú pred reakciou vo vode nerozpustné anorganické a/alebo povrchovo aktívne látky v množstve 0,1 až 15% hmot. v pomere k 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu. Ako príklady pre vo vode nerozpustné anorganické látky možno uviesť zmes polykremičitých kyselín /silikagél/, prírodný kremičitan hlinitý /kaolín/, siloxid, vápnenec, mastenec a pod..

Príkladmi pre povrchovo aktívne látky môže byť sulfitový výluh, etylénoxidový adukt kyseliny ricínolejovej s počtom etylénoxidových jednotiek 19 až 24 /Slovasol EL/, zmesný kopolymér propylénoxidu a etylénoxidu v pomere 1 : 0,87 /Slovanik M-640/ ap..

Výhodou postupu podľa vynálezu je tá skutočnosť, že pri výrobe 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu nedochádza vo vodnom prostredí, pri zvýšenej teplote a tlaku, k inkrustácii v reakčnej aparatúre, ktorou môže byť diskontinuálna tlaková nádoba resp. kontinuálny reaktor. To umožní jednoduché vyprázdnenie reakčnej nádoby. Ďalej je potrebné zdôrazniť, že spôsobom podľa vynálezu sa ovplyvní veľkosť tvoriacich sa kryštálov 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu, čo má nemalý význam pri jeho aplikačnej úprave.

Nasledujúce príklady ozrejmuju, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

P r í k l a d 1

Do 21 trepacieho autoklávu sa predložilo 150 g 96,2%-ného 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu, 1075 g 15%-ného vodného roztoku amoniaku, 25 g sodnej soli 4-fenolsulfónovej kyseliny a 1,5 g silikagélu. Veko tlakovej nádoby sa uzavrelo a reakčná zmes sa udržiavala pri teplote 150°C po dobu 3 h. Po uplynutí reakčnej doby sa reakčná zmes v nádobe ochladila a po otvorení veka sa jednoducho kvantitatívne odsala na filtráciu pomocou vývevy. Získalo sa 114 g technického 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu o čistote 93,2%.

P r í k l a d 2

229 170

Do tlakovej nádoby, popísanej v príklade 1, sa navážilo 150 g 96,2%-ného 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu, 1075 g 15%-ného vodného roztoku amoniaku, 25 g draselnej soli 4-hydroxybenzoovej kyseliny, 1,5 g kaolínu a 5 g Slovasolu EL. Postupom ako v príklade 1 sa získalo 117,2 g technického 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu o čistote 94,8%.

P r í k l a d 3

Do tlakovej nádoby popísanej v príklade 1 sa navážilo 150 g 96,2%-ného 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu, 1075 g 15%-ného vodného roztoku amoniaku, 17 g 4-fenolsulfónanu sodného a 5 g Syntaponu L /sulfát laurylalkoholu/. Postupom ako v príklade 1 sa získalo 119 g technického 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu o čistote 93,9%.

P r í k l a d 4

Do tlakovej nádoby popísanej v príklade 1 sa predložilo 150 g 96,2%-ného 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu, 1050 g 25%-ného vodného roztoku amoniaku, 20 g 4-fenolsulfónanu sodného a 7 g siloxidu /zrážaný SiO_2 /. Po uzavretí veka tlakovej nádoby sa reakčná zmes 1 h udržiavala pri teplote 150°C . Po uplynutí reakčnej doby sa reakčná zmes v tlakovej nádobe ochladila a po otvorení veka sa kvantitatívne odsala na filtráciu pomocou vývevy. Získalo sa 116 g technického 4-amino-1-fenyl-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu o čistote 94,80%.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

229 170

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, prípadne v prítomnosti katalyzátora, pri teplote 80 až 200 °C a tlaku 0,1 až 5,0 MPa vyznačujúci sa tým, že k reakčnej zmesi sa pred reakciou pridajú inertné vo vode nerozpustné anorganické a/alebo povrchovo aktívne látky v množstve 0,1 až 15 % hmot. v pomere k 4,5-dichlór-1-fenyl-6-oxo-1H-pyridazínu.