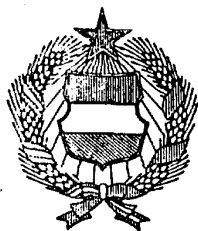


(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11) 185 217

A bejelentés napja: (22) 80. 05. 07.

(21) 1118/80

A bejelentés elsőbbsége: (33) (32) (31)
FR 79. 05. 08. (79 12 139)

A közzététel napja: (41) (42) 84. 01. 28.

Megjelent: (45) 87. 12. 30.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,
C 07 D 263/54



Feltaláló(k): (72)

QUEROU Yvon, vegyészmérnök, Nanterre, FR

Szabadalmas: (73)

Rhone-Poulenc Agrochimie, Lyon, FR

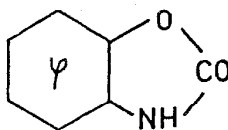
(54)

ELJÁRÁS BENZOXAZOLON ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

Az új eljárás szerint a benzoxazolont úgy állítják elő, hogy o-klór-fenolt és karbamidot ammóniagáz nyomása alatt, majd légköri nyomáson, adott esetben víz jelenlétében melegítenek.

Az első műveletet 3-40 bar nyomáson és 100-250 °C között, fémkatalizátor jelenlétében, a második műveletet légköri nyomáson, 80 és 220 °C között végzik.



A találmány tárgya új eljárás benzoxazolon előállítására klór-fenolból.

A benzoxazolon szerkezetét az (I) képlet fejezi ki. Ez a vegyület más vegyületek, például a fozalon néven ismert rovarirtószer hatóanyagának előállításához hasznos közbülső vegyület. A benzoxazolon néha – különösen az angol szakirodalomban – benzoxazolinonnak is nevezik.

Ismeretes, hogy a benzoxazolont meglehetősen eltérő módszerekkel, többé-kevésbé bonyolult vegyületekből lehet előállítani. Az egyik ismert eljárás kiindulási anyaga amino-fenol (1 269 067 számú francia szabadalmi leírás).

A találmány célja, hogy a benzoxazolon előállítására egyszerű kiindulási vegyületeket, különösen o-klór-fenolt felhasználó, egyszerű eljárást szolgáltasson.

A benzoxazolonnak o-klór-fenolból való előállítására olyan új eljárást dolgoztunk ki, amely első műveletként az o-klór-fenol és karbamid keverékének ammóniagáz nyomása alatt való melegítését, majd második műveletként az első lépésben kapott reakcióelegynek légköri nyomáson, előnyösen víz jelenlétében való melegítését foglalja magában.

A találmány szerinti eljárás egyik előnyös változatában az első műveletet fémkatalizátor jelenlétében hajtjuk végre; erre a célra előnyösen réztartalmú katalizátorokat használhatunk, ezek közül megemlítjük a réz(I)- és a réz(II)-sókat, különösen a -halogenidet, -szulfátot, -foszfátot, -acetátot, -propionátot és -acetyl-acetonátot – előnyös a réz(I)-klorid –, valamint az oxidokat, elsősorban a réz(I)-oxidot, továbbá a fém-rezel.

A reakcióelegyben a katalizátor mennyisége az o-klór-fenolra vonatkoztatva 0,5–20, előnyösen 2–10 súly% lehet. Bár ezeken a mennyiségi határokon kívüleső katalizátormennyiséget is használhatunk, ez számottevő műszaki előnyt azonban nem jelent.

Az első műveletet tehát ammónia túlnyomás alkalmazásával hajtjuk végre; azaz a folyékony reakcióelegy fölött ammóniát tartalmazó, túlnyomásos atmoszféra van. Előnyösen a reakcióelegy fölötti atmoszférában ammóniagáz túlnyomást létesítünk, de az ammónia túlnyomást a karbamid bomlásával is elérhetjük. A teljes nyomás általában 3 és 40 bar (relatív nyomás) között lehet. Nagyobb nyomást, például egészen 150 bar-ig terjedő nyomást szintén alkalmazhatunk, de ebből különleges műszaki előny nem származik. A víz bevezetése a reakcióelegybe a találmány szerinti eljárás egyik változatát jelenti; ennek hatása elsősorban az, hogy a karbamid elbomlik, és elősegíti az ammónia keletkezését, és ezáltal hozzájárul a reakcióelegy fölött uralkodó ammónianyomás növeléséhez. A víz aránya a reakcióközegben rendszerint az egész reakcióelegy mennyiségére számítva 20 súly%-nál, előnyösen 10 súly%-nál kevesebb.

Az első műveletben a reakcióelegy fölötti, ammóniát tartalmazó atmoszférában az ammónia (NH_3) résznyomása általában a teljes nyomásnak több, mint 50%-a, előnyösen több, mint 90%-a. Az ammónia jelenléte leggyakrabban külső betáplálás-

ból vagy a reaktorba való előzetes bevezetésből vagy a karbamid elbomlásából, vagy ezeknek a tényezőknek az együttes hatásából ered. A reakcióban használt karbamid molaránya a használt o-klór-fenol mennyiségéhez viszonyítva rendszerint 1 és 15, előnyösen 1,2 és 8 között van.

A reakcióelegyben jelenlevő karbamidot – adott esetben – szén-dioxid és ammónia reagáltatásával in situ állíthatjuk elő. A reakcióelegy hőmérséklete az első műveletben általában 100 és 250 °C között, előnyösen 140 és 230 °C között van.

Az első reakcióműveletet szervesen vagy szervetlen oldószerben hajthatjuk végre, de általában oldószer nélkül dolgozunk. Ilyenkor a reakcióelegy a reakció hőmérsékletén rendszerint folyékony (de szobahőmérsékleten nem-folyékony lehet).

Az első művelet időtartama nyilvánvalóan a műveleti körülményektől függően változhat. A szakmában jártas szakember számára a legkedvezőbb reakcióidő egyszerű rutinkísérletekkel könnyen meghatározható; általában a reagáltatást addig folytatjuk, amíg az o-klór-fenol-tartalom tovább már lényegesen nem változik, vagy más szavakkal kifejezve, amíg az o-klór-fenol átalakulása lényegileg elérte a maximumot; figyelmen kívül hagyva az egyszerű termikus és/vagy kémiai bomlást.

Amint a fentiekben kifejtettük, a találmány szerinti eljárás két műveletből áll; valójában ez a két művelet különálló, amennyiben az első műveletet nyomás alatt, viszont a másodikat egyszerűen légköri nyomáson hajtjuk végre. Ettől a különbségtől eltekintve azonban ez a két művelet gyakorlati szempontból meglehetősen hasonló, és egymás után, egyszerűen a műveleti körülmények csekély változtatásával hajtható végre anélkül, hogy a két reakcióművelet között a reakcióelegynek egy másik reaktorba való átvitelére vagy valami különleges kezelésére szükség lenne. Ez azt mutatja, hogy a két művelet ellenére a találmány szerinti eljárás nagyon egyszerűen és kényelmesen hajtható végre. Az eljárás tulajdonképpen annyira egyszerű és kényelmes, mintha szorosan véve csak egyetlen műveletből állna.

A második műveletet légköri nyomáson, előnyösen nyitott készülékben hajtjuk végre. Tekintettel az ammónia illékonyására, a légköri nyomáson való melegítés az ammónia teljes vagy gyakorlatilag teljes távollétében való melegítést jelent. Kis mennyiségű ammónia azonban mégis jelen lehet, különösen a karbamid bizonyos mértékű bomlása következtében, de még ebben az esetben is, a hő hatására az ammónia a reakcióelegyből elillan.

A második műveletben a hőmérséklet általában 80 és 220 °C között, előnyösen 110 és 190 °C között van.

A második műveletet előnyösen víz jelenlétében hajtjuk végre. Tekintettel azonban a hőmérsékletre és a nyomásra, a víz többé-kevésbé gyorsan elpárolog, ezért az eljárás egy változata értelmében a reakcióközegbe folyamatosan folyékony vizet táplálunk be, és – ha célszerű – a reakcióelegyből eltávozó vízgőzt kondenzálással visszanyerjük. Ezekben a műveletekben a reakcióelegybe a vizet óránként olyan mennyiségben tápláljuk be, ami a reakcióelegy 20 súly%-ánál kisebb. A reakció végén

a benzoxazolont ismert módszerekkel különítjük el. Az egyik nagyon előnyös eljárás szerint a benzoxazolont vízzel (ez savas kémhatású lehet) csapjuk ki. A benzoxazolont bármely ismert eljárással, például kristályosítással vagy szerves oldószerrel való mosással tisztíthatjuk.

A találmány szerinti eljárás különösen azért előnyös, mert az o-klór-fenol átalakulása és a benzoxazon kitermelése tekintetében jó eredményeket szolgáltat, és az eljárás egyszerűen és kényelmesen hajtható végre.

A következő példák a találmány szerinti eljárás részleteit szemléltetik, és gyakorlati kivitelezését írják le, de az oltalmi kört semmiképpen sem korlátozzák.

Ezekben a példákban az o-klór-fenol átalakulásának – konverzió – mértékét DC-vel és az átalakult o-klór-fenolra számított benzoxazon kitermelést Y-nal jelöljük.

1. példa

Keverőberendezéssel ellátott, 1,5 literes, rozsdamentes acél autoklávba 257 g o-klór-fenolt, 300 g karbamidot és 19,8 g réz(I)-kloridot viszünk be.

Az autoklávot ammóniával átöblítjük, 170 °C-ra melegítjük, majd állandó 22 bar ammónianyomást (relatív nyomást) hozunk létre. A melegítést 6 óra hosszat folytatjuk; ezalatt 69 g ammónia fogy el. Ezután az autoklávot 110 °C-ra hűtjük, gázmentesítjük, és a reaktorhoz hajlított csővel csatlakozó, leszálló hűtővel látjuk el. A hőmérsékletet 125 °C-ra emeljük; ekkor a nyomás a légköri nyomással egyenlő, mert a reakcióelegy a hűtőn keresztül a külső légkörrel van kapcsolatban. A reakcióelegybe 65 ml/óra sebességgel vizet vezetünk, és ugyanakkor 2 óra hosszat 140 °C-on, majd 2 óra hosszat 150 °C-on való melegítés közben desztillálunk. Ezután az autoklávot 120 °C-ra hűtjük, és 0,8 liter vizet adunk hozzá. A benzoxazon erre kiválik; a reakcióelegyet egy éjszakán át keverjük, majd 0,15 liter, 3 mól kénsavat tartalmazó vizes oldatot adunk hozzá. A benzoxazolont szűrővel elválasztjuk, mossuk, és átkristályosítjuk. A kapott benzoxazon Y-értéke 74,5%, és DC-értéke 94,5%.

2. példa

Az 1. példa szerint járunk el, de 19,8 g réz(I)-klorid helyett csak 9,9 g-ot használunk. A reakció folyamán 60 g ammónia fogy el. A kapott benzoxazon Y-értéke 79,5%, DC-értéke 84,5%.

3. példa

Az 1. példa szerint járunk el, de az eljárásban 385,5 g o-klór-fenolt, 270 g karbamidot és 29,7 g réz(I)-kloridot használunk.

A reakció folyamán 93 g ammónia fogy el. Az oxazolont 67% Y-értékkal és 93,5% DC értékkel nyerjük ki.

4. példa

1,5 literes autoklávba 257 g o-klór-fenolt, 300 g karbamidot, 19,8 g réz(I)-kloridot és 68,1 g ammóniát viszünk be.

Az autoklávot 8 óra hosszat 170 °C-on melegítjük; a nyomást kezdetben állandóan 26 bar-ra állítjuk be, majd a reakció vége felé fokozatosan 10 bar-ra csökkentjük. Az autoklávot 120 °C-ra hűtjük, gázmentesítjük, majd lassan 30 g vizet adunk a reakcióelegyhez. 2 óra hosszat 140 °C-on és utána 2 óra hosszat 150 °C-on melegítjük, és ugyanakkor légköri nyomáson desztillálunk. Az 1. példa szerinti kezelés után a kapott benzoxazon Y-értéke 70% és DC-értéke 96%.

5. példa

A 4. példa szerint járunk el, de 19,8 g réz(I)-klorid helyett 9,9 g-ot használunk. Az így kapott benzoxazon Y-értéke 70,5%, DC-értéke 80,5%.

6. példa

Keverőberendezéssel ellátott, 1 literes, rozsdamentes acél autoklávba 102,8 g o-klór-fenolt, 240 g karbamidot és 7,92 g réz(I)-kloridot viszünk be.

Az autoklávot lezárjuk, ammóniával átöblítjük, és 51 g ammóniát vezetünk be. Az autoklávot 8 óra hosszat 170 °C-on melegítjük, ez alatt a nyomás kezdetben 38 bar relatív nyomáson állandósul, majd a reakció vége felé fokozatosan 24 bar-ra csökken. Az autoklávot ezután lehűtjük, kinyitjuk, 16 g vizet adunk hozzá, és ezt a reakcióelegyet levegőn, légköri nyomáson, 4 óra hosszat 135 °C-on melegítjük.

A reakció végén a reakcióelegyhez 600 ml n kén-savat adunk. A csapadékot szűrővel elválasztva és mosva, a kapott benzoxazon DC-értéke 99%, Y-értéke 78,6%.

7. példa

125 ml-es autoklávba 12,85 g o-klór-fenolt, 0,715 g réz(I)-oxidot, 9 g karbamidot és 13,6 g ammóniát töltünk.

Az autoklávot 8 óra hosszat 140 °C-on melegítjük. A kezdeti 32 bar nyomás fokozatosan 17 bar-ra csökken. Az autoklávot ekkor 125 °C-ra hűtjük le, 2 ml vizet adunk a reakcióelegyhez, majd desztillálás nélkül légköri nyomáson 1 óra hosszat 130 °C-on és 2 óra hosszat 150 °C-on melegítjük.

A szokásos kezelés után a kapott benzoxazon Y-értéke 46%, DC-értéke 95,5%.

8. példa

125 ml-es autoklávba 30 g karbamidot, 12,85 g o-klór-fenolt, 0,99 g réz(I)-kloridot és 0,68 g ammóniát töltünk.

Az autoklávot 8 óra hosszat 170 °C-on melegítjük. A nyomás 10 bar-on állandósul, majd 9 bar-ra

csökken. Az eljárást a 7. példa szerint folytatva, a kapott benzoxazonon Y-értéke 41,5%, DC-értéke 89%.

9. példa

1 literes autoklávba 102,8 g o-klór-fenolt, 240 g karbamidot, 7,92 g réz(I)-kloridot és 14,4 g vizet töltünk.

Az autoklávot átöblítjük nitrogénnel, és 8 óra hosszat 170 °C-on melegítjük. Az ammónia túlnyomást a karbamidnak víz jelenlétében való elbontásával létesítjük. A nyomás 40 bar-on állandósul, és ezen az értéken marad. Az autoklávot ezután lehűtjük, nyomásmentesítjük, majd 2 óra hosszat 130 °C-on és 2 óra hosszat 150 °C-on melegítjük, és ugyanakkor légköri nyomáson desztillálunk.

A szokásos kezelés után kapott benzoxazonon Y-értéke 57,5%, DC-értéke 95%.

10. példa

Politetrafluor-etilénnel bélelt, 140 ml-es autoklávba 24 g o-klór-fenolt, 28 g karbamidot, 2,5 g réz(II)-kloridot és 6,35 g ammóniát töltünk.

Az autoklávot lezárjuk, és ammóniával átmossuk, majd 6 óra hosszat 170 °C-on melegítjük. A nyomás kezdetben 26 bar relatív nyomáson állandósul, majd a reakció végén fokozatosan 10 bar-ra csökken. Az autoklávot ekkor 120 °C-ra hűtjük, kinyitjuk, és az autokláv tartalmát légköri nyomáson olyan 250 ml-es gömblombikba visszük át, amely az 1. példában alkalmazotthoz hasonló desztilláló berendezéssel van felszerelve. A lombikba lassan 3 ml vizet töltünk, majd a reakcióelegyet 2 óra hosszat 140 °C-on és 2 óra hosszat 150 °C-on melegítjük, és a desztillálás folyamán óránként 4,5 ml egyenletes sebességgel vizet adunk hozzá. A reakcióelegyet ismét 120 °C-ra hűtjük, 80 ml vizet adunk hozzá, 20 °C-ra hűtjük, és 15 ml 6 n vizes kénsavat és 50 ml etil-acetátot adunk hozzá. A vizes fázist dekantálással elválasztjuk, és etil-acetáttal mossuk. A szerves fázisból kinyert benzoxazonon Y-értéke 30%, DC-értéke 80%.

A benzoxazonont vas(II)-klorid, nikkel(II)-klorid és nikkel jelenlétében – hasonló kitermeléssel – szintén előállítottuk.

11. példa

A 10. példa szerint járunk el, de a következő módosításokat alkalmazzuk:

15,8 g o-klór-fenolt, 59 g karbamidot, 1,23 g réz(I)-kloridot és 6,35 g ammóniát használunk.

Az autoklávot 6 óra hosszat 210 °C-on melegítjük. A nyomás kezdetben 24 bar relatív nyomáson állandósul, majd a reakció végén fokozatosan 10 bar-ra csökken.

Miután a reakcióelegyet légköri nyomáson gömblombikba vittük át, 2 óra hosszat 170 °C-on, majd 2 óra hosszat 190 °C-on melegítjük. A kapott benzoxazonon Y-értéke 59%, DC-értéke 98%.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás az (I) képletű benzoxazonon előállítására *azzal jellemezve*, hogy karbamid és o-klór-fenol 1 és 15 közötti mólarányú elegyét fémkatalizátor, előnyösen réz(I)-só jelenlétében 3 és 40 bar közötti nyomáson, a teljes nyomás 50%-át meghaladó parciális nyomású ammóniagáz alatt, 100 és 250 °C között, majd légköri nyomáson, célszerűen víz jelenlétében 80 és 220 °C között melegítjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja *azzal jellemezve*, hogy az első műveletben az ammónia parciális nyomása a teljes nyomás 90%-a.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja *azzal jellemezve*, hogy a karbamidot az o-klór-fenolra vonatkoztatva 1,2 és 8 közötti mólarányban alkalmazzuk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja *azzal jellemezve*, hogy az első műveletben a reakcióelegy hőmérséklete 140 és 230 °C között van.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja *azzal jellemezve*, hogy a második műveletben a reakcióelegy hőmérséklete 110 és 190 °C között van.

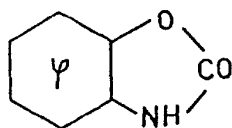
6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja *azzal jellemezve*, hogy legalább a második műveletet víz jelenlétében végezzük.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja *azzal jellemezve*, hogy katalizátorként réz(I)-sót használunk.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja *azzal jellemezve*, hogy katalizátorként réz(I)-kloridot használunk.

9. A 7. vagy 8. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja *azzal jellemezve*, hogy a reakcióközegben a katalizátort az o-klór-fenolra vonatkoztatva 0,5–20 s% mennyiségben használjuk.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja *azzal jellemezve*, hogy az o-klór-fenolra vonatkoztatva a katalizátort 2–10 s% mennyiségben használjuk.



I

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Hímer Zoltán osztályvezető
Megjelent a Műszaki Könyvkiadó gondozásában
Szedte a Nyomdaipari Fényszedő üzem (878123/09)
COPYLUX Nyomdaipari és Sokszorosító Kiszövetkezet