



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1179925** **A**

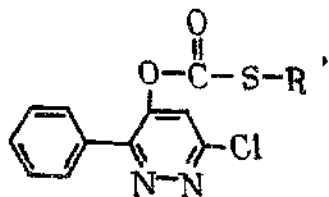
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

(51) ⁴С 07 D 237/12, 237/14 //
A 01 N 43/58

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

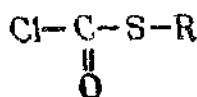
(21) 3591753/23-04
(22) 16.05.83
(31) Р 3218976.1
(32) 19.05.82
(33) DE
(46) 15.09.85. Бюл. № 34
(72) Франц Ранингер и Энгельберт
Клоймштайн (АТ)
(71) Хеми Линд АГ (АТ)
(53) 547.852.2.07 (088.8)
(56) Выложенная заявка ФРГ № 2331398,
кл. С 07 D 237/24, опублик. 23.01.75.

(54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗ-
ВОДНЫХ ФЕНИЛПИРИДАЗИНА общей фор-
мулы



где R - линейный или разветвленный
алкильный радикал с 1-18 ато-
мами углерода,

взаимодействием соли 3-фенил-4-окси-
-6-хлорпиридазина с алкилтиохлорформи-
атами формулы



где R имеет указанное значение,
в среде растворителя, отлича-
ющийся тем, что, с целью упро-
щения процесса, в качестве раствори-
теля используют водно-ацетоновый
раствор, процесс проводят при 5-60°С
и выделяют целевой продукт путем
выпаривания ацетона из отделенно-
го ацетонового раствора.

2. Способ по п. 1, отлича-
ющийся тем, что водно-ацето-
новый раствор содержит 50-75 мас.%
ацетона и 25-50 мас.% воды.

3. Способ по п. 1, отлича-
ющийся тем, что процесс про-
водят при 10-40°С.

№ **SU** (11) **1179925** **A**

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения производных фенилпиридазина, обладающих гербицидной активностью.

Целью изобретения является упрощение процесса.

Пример 1. В резервуар с мешалкой емкостью 1500 л помещают 550 л ацетона, при перемешивании добавляют к нему 300 кг влажного после центрифугирования 3-фенил-4-окси-6-хлорпиридазина и затем вносят еще 220 л воды. После этого добавляют 51,0%-ный раствор гидроксида натрия до тех пор, пока значение pH не достигнет 9,5. Образуется прозрачный раствор и потребляется 93,7 кг раствора щелочи. Затем в течение 4-5 мин при 30°C вводят 254,6 кг 98%-ного октилтиохлорформата. Температура в течение нескольких минут повышается до 35°C. Путем охлаждения реакционную температуру поддерживают 35-37°C. В течение часа значение pH падает примерно до 4,5. Оставляют реагировать в течение 2 ч, затем прекращают перемешивание, оставляют стоять в течение 30 мин и более тяжелую по удельному весу водную фазу отделяют. Из органической фазы быстро отгоняют ацетон. Получают 456 кг технического продукта, выход 99,6%.

Пример 2. В 4-горлой колбе емкостью 2 л суспендируют смесь 550 мл ацетона, 320 мл воды, 300 г влажного 3-фенил-4-окси-6-хлорпиридазина и при перемешивании с помощью 44,7%-ного водного раствора гидроксида калия устанавливают pH 9,5. Образуется прозрачный раствор и расходуются 174,4 г раствора гидроксида калия. Этот раствор охлаждают до 25°C и в течение 1 мин при сильном перемешивании добавляют 295 г n-октилтиохлорформата (98%-ного). В течение 15 мин температура повышается до 40°C и затем сильно падает в течение 105 мин снова до 31°C.

Прекращают перемешивание, спустя 10 мин отстаивания слои разделяют.

Органическую фазу выпаривают на ротационном испарителе и при 80°C в вакууме удаляют остаточный ацетон. Получают 536 г маслянистого продукта. Выход 99,2%.

Пример 3. В трехгорлой колбе емкостью 2 л суспендируют 935 мл ацетона, 374 мл воды и 350 г влажного после центрифугирования 3-фенил-4-окси-6-хлорпиридазина и с помощью 144 г 48,1%-ного NaOH устанавливают значение pH 9,5.

При 25°C в течение 2 мин добавляют 222 г этилтиохлорформата. В течение 10 мин температура повышается до 39°C. Оставляют реагировать в течение 2 ч, затем прекращают перемешивание и производят разделение фаз. Из более легкой по удельному весу органической фазы в вакууме на ротационном испарителе отгоняют весь растворитель и получают 511 г маслянистого O-[3-фенил-6-хлорпиридазинил-(4)]-S-этил-тиокарбоната. Выход 100%.

Пример 4. В трехгорлой колбе емкостью 1 л смешивают 200 мл ацетона, 100 мл воды и 100 г влажного после центрифугирования 3-фенил-4-окси-6-хлорпиридазина и с помощью 39,4 г 48,1%-ного NaOH устанавливают значение pH 9,6. Раствор охлаждают до 25°C и в течение 30 с добавляют 67,0 г 98%-ного изопропилтиохлорформата.

Спустя 4 мин температура достигает 40°C, а pH - 7,5. Перемешивают 2 ч, при этом значение pH падает до 4,5. После прекращения перемешивания осуществляют разделение слоев и отделение более тяжелой по удельному весу фазы, содержащей NaCl. Более легкую по удельному весу фазу освобождают от растворителя в вакууме на ротационном испарителе и получают 146,0 г маслянистого O-[3-фенил-6-хлорпиридазинил-(4)]-S-изопропилтиокарбоната. Выход 100%.

Пример 5. Аналогично примеру 4 100 г влажного после центрифугирования 3-фенил-4-окси-6-хлорпиридазина с помощью 39,0 г 48,1%-ного NaOH доводят до pH 9,6 и при 25°C добавляют 73 г 98%-ного изобутилтиохлорформата и оставляют реагировать в течение 2 ч при перемешивании. Максимальная температура реакции 40°C, pH 4,2.

После разделения фаз и отделения водной фазы из более легкой по удельному весу органической фазы удаляют выпариванием растворитель.

Получают 151 г 0-[3-фенил-6-хлорпиридазинил-(4)]-S-изобутилтиокарбоната в виде маслянистого продукта. Выход 100%.

Пример 6. В четырехгорлой колбе емкостью 1 л суспендируют смесь 250 мл ацетона, 60 мл воды и 104 г 3-фенил-4-окси-6-хлорпиридазина и при перемешивании устанавливают pH суспензии 9,5, добавляя к ней 40,0 г 50%-ного раствора NaOH. Раствор нагревают до 55°C и затем добавляют к нему в течение 5 мин 106,5 г N-октилтиохлорформата. Колбу при этом охлаждают водой, чтобы температура содержимого находилась в пределах 55-60°C. После окончания добавления N-октилтиохлорформата смесь перемешивают в течение часа при 60°C, затем охлаждают до 25°C, слои разделяют и из более легкой органической фазы отгоняют ацетон со следами воды в вакууме. В результате получают 188,6 г 0-[3-фенил-6-хлорпиридазинил-(4)]-S-N-октилтиокарбоната в виде маслянистой жидкости. Выход 99,5%. Полученный продукт идентичен соединению в соответствии с примером 1.

Пример 7. В четырехгорлой колбе объемом 500 мл готовят смесь 150 мл ацетона, 20 мл воды и 75 г 3-фенил-4-окси-6-хлорпиридазина, устанавливают путем добавления к ней 29,0 г 50%-ного раствора NaOH pH 9,2, затем охлаждают ледяной водой до 5°C и добавляют из капельной воронки при 5-10°C в течение 5 мин 45,2 г чистого этилтиохлорформата. Затем смесь переме-

шивают в течение 2 ч при 5°C, нагревают до 25°C, разделяют слои и органическую фазу упаривают в вакууме. В результате получают 10,6 г 0-[3-фенил-6-хлорпиридазинил-(4)]-S-этилтиокарбоната в виде маслянистой жидкости, что соответствует выходу 100%. Полученный продукт идентичен соединению, полученному по примеру 3.

Соотношения между водой и ацетоном (вес. %) в водно-ацетоновой смеси по примерам 1-7 соответственно равны: 39,5:60,5; 50:50; 38:62; 45:55; 45:55; 31:69; 25:75.

Пример 8. В четырехгорлой колбе емкостью 2 л, содержащей мешалку, термометр, капельную воронку и охлаждающую ванну, суспендируют 900 мл ацетона, 370 мл воды и 350 г влажного после центрифугирования 3-фенил-4-гидрокси-6-хлорпиридазина после чего с помощью 123,7 г 49,6%-ного натриевого щелока устанавливают pH 9,5. Получают прозрачный раствор. Затем раствор охлаждают водой до 10°C и при этой температуре в течение 15 мин добавляют при сильном помешивании 319,1 г 98%-ного N-октилтиохлорформата и затем в течение 2,5 ч оставляют реагировать. Происходит отделение более легкого органического слоя, из которого под вакуумом отгоняют на ротационном испарителе ацетон. Соответственно выходу 98,5% остается 572,5 г масляного продукта. Продукт аналогичен соединению, полученному по примеру 1.

Составитель Т. Якунина

Редактор Т. Веселова

Техред М. Кузьма

Корректор В. Синицкая

Заказ 5705/63

Тираж 384

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

