



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1140686** **A**

4(51) C 07 D 237/22

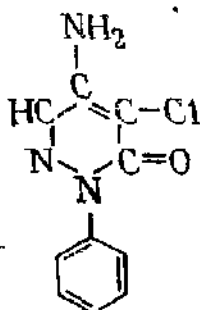
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(21) 3304332/23-04
(86) РСТ/ДК 80 / 00062 / (17.10.80)
(22) 26.06.81
(31) 4613/79
(32) 31.10.79
(33) Дания
(46) 15.02.85. Бюл. № 6
(72) Нильс Клаусон-Каас, Герт Янсен
и Эрик Бенни Олсен (Дания)
(71) Васф АГ (ФРГ)
(53) 547.852.207(088.8)
(56) 1. Патент ФРГ № 1105232,
кл. 45 1, 19/02, опублик. 1961 (про-
тотип).

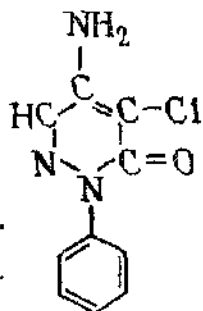
2. Патент ФРГ № 2100685,
кл. C 07 d 51/04, опублик. 1972.
(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 4-ХЛОР-5-
-АМИНО-2-ФЕНИЛ-3(2Н)-ПИРИДАЗИНОНА
формулы



взаимодействием 4,5-дихлор-2-фенил-
-3(2Н)-пиридазинона с аммиаком при
повышенной температуре и самоустанав-
ливающемся давлении с последующим
выделением целевого продукта, о т -
л и ч а ю щ и й с я тем, что, с це-
лью повышения выхода и чистоты целе-
вого продукта, 4,5-дихлор-2-фенил-
-3(2Н)-пиридазинон подвергают взаи-
модействию с водным аммиаком в при-
сутствии соединения, выбранного из
группы, включающей 4-оксифенилуксус-
ную кислоту, 4-оксibenзойную кислоту,
1-фенол-4-сульфокислоту, 3-окси-2-
-пиридон, 3-оксипиридин, 1-нафтол-5-
-сульфокислоту, 2-фенолсульфокислоту,
3-оксibenзойную кислоту, 1-нафтол-
-3-сульфокислоту, 1-нафтол-4-сульфо-
кислоту, 1-нафтол-3,7-дисульфокисло-
ту, 2-нафтол-5-сульфокислоту, 2-наф-
тол-7-сульфокислоту, 2-нафтол-8-суль-
фокислоту, 2-нафтол-6,8-дисульфокис-
лоту, гидрохинон и резорцин, при 100-
150°C, причем аммиак, исходный пири-
дазинон и соединения, в присутствии
которых осуществляют процесс, исполь-
зуют в мольном соотношении (11-100):
:(2-10):1 соответственно.

(19) **SU** (11) **1140686** **A**

Изобретение относится к способам получения известного производного пиридазинона, в частности к способу получения 4-хлор-5-амино-2-фенил-3(2H)-пиридазинона формулы



Известен способ получения 4-хлор-5-амино-2-фенил-3(2H)-пиридазинона, заключающийся во взаимодействии 4,5-дихлор-2-фенил-3(2H)-пиридазинона с безводным аммиаком в среде метанола при 170°C и самоустанавливающимся давлением с последующим выделением целевого продукта [1].

Выход целевого продукта составляет 64%. Однако согласно более поздним публикациям [2] целевой продукт состоит примерно из 80% 4-хлор-5-амино-2-фенил-3(2H)-пиридазинона и 20% изомерного 4-амино-5-хлор-2-фенил-3(2H)-пиридазинона.

Цель изобретения - повышение выхода и чистоты целевого продукта.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения 4-хлор-5-амино-2-фенил-3(2H)-пиридазинона приведенной формулы путем взаимодействия 4,5-дихлор-2-фенил-3(2H)-пиридазинона с водным аммиаком при 100-150°C и самоустанавливающимся давлением в присутствии соединения, выбранного из группы, включающей 4-оксибензойную кислоту, 4-оксибензойную кислоту, 1-фенол-4-сульфокислоту, 3-окси-2-пиридон, 3-оксипиридин, 1-нафтол-5-сульфокислоту, 2-фенолсульфокислоту, 3-оксибензойную кислоту, 1-нафтол-3-сульфокислоту, 1-нафтол-4-сульфокислоту, 1-нафтол-3,7-дисульфокислоту, 2-нафтол-5-сульфокислоту, 2-нафтол-7-сульфокислоту, 2-нафтол-8-сульфокислоту, 2-нафтол-6,8-дисульфокислоту, гидрохинон и резорцин, причем аммиак, исходный пиридазинос и соединения, в присутствии которых осуществляют процесс, используют в мольном соотношении (11-100):(2-10):1 соответственно с последующим выделением целевого продукта.

Существенными отличиями способа является использование в процессе водного аммиака, осуществление процесса при 100-150°C в присутствии перечисленных соединений и определенное соотношение компонентов реакции.

Пример 1. 2,41 г (10 ммоль) 4,5-дихлор-2-фенил-3(2H)-пиридазинона, 0,76 г (5 ммоль) 4-оксибензойной кислоты и 9,09 мл 20%-ного водного аммиака (100 ммоль NH₃) нагревают до 100-110°C в течение 4 ч при перемешивании в автоклаве. При этом мольное соотношение аммиака, исходного пиридазинона и 4-оксибензойной кислоты составляет 20:2:1 соответственно. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и получаемый осадок 4-хлор-5-амино-2-фенил-3(2H)-пиридазинона выделяют фильтрацией, промывкой водой и сушкой. Получают 1,84 г чистого 4-хлор-5-амино-2-фенил-3(2H)-пиридазинона с т.пл. 206-207°C. Маточный раствор и промывная вода содержат 0,15 г 4-хлор-5-амино-2-фенил-3(2H)-пиридазинона. Таким образом, общее количество образовавшегося 4-хлор-5-амино-2-фенил-3(2H)-пиридазинона составляет 1,99 г (90,1%).

Пример 2. Повторяют пример 1, но с той разницей, что процесс проводят при 125-130°C. При этом выход 4-хлор-5-амино-2-фенил-3(2H)-пиридазинона составляет 91%.

Пример 3. Повторяют пример 1, но с той разницей, что процесс проводят при мольном соотношении аммиака, исходного пиридазинона и 4-оксибензойной кислоты, равном а 56:8:1 и б 100:10:1. При этом выход 4-хлор-5-амино-2-фенил-3(2H)-пиридазинона составляет 89,6 и 90,2% соответственно.

Пример 4. 12,0 (50 ммоль) 4,5-дихлор-2-фенил-3(2H)-пиридазинона, 3,5 г (25 ммоль) 4-оксибензойной кислоты, 75 мл воды и 25 мл 20%-ного водного аммиака (275 ммоль NH₃) нагревают до 145-150°C в течение 5 ч при перемешивании в автоклаве. При этом процесс проводят при мольном соотношении аммиака, исходного пиридазинона и 4-оксибензойной кислоты, равном 11:2:1. Затем реакционную смесь охлаждают и получаемый осадок, 4-хлор-5-амино-2-фенил-3(2H)-пиридазинона, выделяют фильтрацией, промыв-

кой 100 мл воды и сушкой. При этом получают 9,3 г 4-хлор-5-амино-2-фенил-3(2H)-пиридазинона. Маточный раствор и промывная вода содержат еще 0,8 г. Таким образом, общее количество образовавшегося 4-хлор-5-амино-2-фенил-3(2H)-пиридазинона составляет 10,1 г (91%). Данные анализа целевого продукта сведены в табл.1.

Пример 5. Повторяют пример 4, но с той разницей, что процесс проводят в присутствии 4,4 г (25 ммоль) 1-фенол-4-сульфокислоты. При этом получают 9,6 г 4-хлор-5-амино-2-фенил-3(2H)-пиридазинона. Маточный раствор и промывная вода содержат еще 0,8 г 4-хлор-5-амино-2-фенил-3(2H)-пиридазинона. Таким образом, общий выход 4-хлор-5-амино-2-фенил-3(2H)-пиридазинона составляет 10,4 г (94%). Данные анализа целевого продукта сведены в табл.1.

Пример 6. Повторяют пример 4, но с той разницей, что процесс проводят в присутствии 2,7 г (25 ммоль) 3-окси-2-пиридазинона

(А) или 2,4 г (25 ммоль) 3-оксипиридина (В) или 5,6 г (25 ммоль) 1-нафтол-5-сульфокислоты (В). Результаты опытов сведены в табл.1.

Пример 7. Повторяют пример 5, но с той разницей, что 1-фенол-4-сульфокислоту применяют в количестве 0,9 г. При этом мольное соотношение исходного пиридазинона и 1-фенил-4-сульфокислоты равно 10:1. Результаты опытов сведены в табл.1.

Пример 8. Повторяют пример 5, но с той разницей, что исходный пиридазиносин и 1-фенол-4-сульфокислоту применяют в различном мольном соотношении. Результаты опытов сведены в табл.2.

Пример 9. Повторяют пример 4, но с той разницей, что процесс повторяют в присутствии соединений, указанных в табл.3. При этом мольное соотношение исходного пиридазинона и соответствующего соединения составляет 2:1. Результаты опытов сведены в табл.3.

Таблица 1

Пример, №	Температура плавления, °С	Газожидкостная хроматография			Выход целевого продукта, %
		Исходное соединение, %	Изомерное соединение, %	* Целевой продукт, %	
4	207-8	0,2	0,1	99,7	91,0
5	208-9	0,3	0,1	99,6	94,0
6 А	208	0,0	0,0	100,0	79,4
6 В	207-8	0,1	0,3	99,6	79,9
6 В	207-8	0,5	0,1	99,4	81,2
7	205-6	0,5	1,7	97,8	81,2

* 4-амино-5-хлор-фенил-3(2H)-пиридазиносин.

Т а б л и ц а 2

Мольное соотношение исходного пиридазинона и 1-фенол-4- -сульфокис- лоты	Газожидкостная хроматография			Выход целе- вого продук- та, %
	Исходное соедине- ние, %	Изомерное соединение, %	* Целевой про- дукт, %	
2:1	0,3	0,1	99,6	86,5
4:1	0,8	1,4	97,8	85,7
8:1	0,7	3,7	95,6	85,7
8:1	1,4	4,2	94,4	85,7
8:1	0,8	3,8	95,4	84,8

* 4-Амино-5-хлор-2-фенил-3(2H)-пиридазинон.

Т а б л и ц а 3

Катализатор	Выход целево- го про- дукта, %	Темпера- тура плав- ления це- левого °С продукта,	Чистота по газо-жидкостной хроматографии		
			Исходное соедине- ние, %	Изомерное соедине- ние*, %	Целевой продукт, %
2-Фенолсуль- фокислота	90	205-7	-	3,9	96,1
3-Оксибензой- ная кислота	89	206-7	0,9	2,9	96,2
1-Нафтол-3- -сульфокис- лота	85	205-6	3,0	1,0	96,0
1-Нафтол-4- -сульфокис- лота	80	203-5	2,0	1,0	97,0
1-Нафтол- -3,7-дисуль- фокислота	88	201-3	1,0	3,0	96,0

Катализатор	Выход целевого продукта, %	Температура плавления целевого продукта, °C	Чистота по газо-жидкостной хроматографии		
			Исходное соединение, %	Изомерное соединение*, %	Целевой продукт, %
2-Нафтол-5-сульфокислота	91	205-7	-	3,0	97,0
2-Нафтол-7-сульфокислота	87	201-3	0,5	2,5	97,0
2-Нафтол-8-сульфокислота	90	201-3	1,0	3,0	96,0
2-Нафтол-6, 8-дисульфокислота	88	203-5	0,5	2,5	97,0
Гидрохинон	88	205-7	1,0	1,0	98,0
Резорцин	87	207-9	-	1,0	99,0

*4-амино-5-хлор-2-фенил-3(2H)-пиридазинон.

Составитель Г.Коннова

Редактор М.Келемеш Техред С.Йожий

Корректор И.Муска

Заказ 279/46

Тираж 384

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

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

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

