



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 07.03.1969 (P. 132168)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1976

MKP C07d 3/24

Int. Cl.³
C07D 213/22

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Roy Dennis Bowden

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania dwupirydyli

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dwupirydyli innych niż 3,3'-dwupirydyli, z podstawionych pirydyn jako produktów wyjściowych.

Sposób wytwarzania dwupirydyli innych niż 3,3'-dwupirydyli, polega na tym, że odpowiednią pochodną pirydyny, taką jak 2-(pirydylo)-czterowodoropiran, 2-(pirydylo)-czterowodorotiopiran, 4-(pirydylo)-czterowodoropiran lub 4-(pirydylo)-czterowodorotiopiran lub podstawioną pirydynę, w której podstawnikiem jest grupa o ogólnym wzorze $C(R/R_1)(R_2)$, w którym R oznacza atom wodoru lub chlorowca, lub grupę wodorotlenową, alkoksylową lub aminową a R_1 i R_2 każdy oddzielnie oznacza grupę o ogólnym wzorze $CH_n(XR_3)_{2-n}CH_m(XR_4)_{3-m}$, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki, n oznacza wartość liczbową 0—2, a m oznacza wartość liczbową 1 lub 2, R_3 i R_4 każdy oddzielnie oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, alkenylową, aryłową, alkaryłową, aralkilową lub cykloalkilową, poddaje się reakcji z amoniakiem w fazie gazowej.

Podstawniki w pochodnych pirydyny użytych jako związek wyjściowy, łącznie z pirydyloczterowodoropiranami i pirydyloczterowodorotio-
piranami, mogą występować w pozycji 2, 3 lub 4 pierścienia pirydynowego.

Reakcję prowadzi się korzystnie w obecności tlenu cząsteczkowego, np. gazu zawierającego tlen. Podstawioną pirydynę, użytą jako związek wyj-

2
ściowy ogrzewa się w fazie gazowej z amoniakiem w temperaturze powyżej 250°C, korzystnie 350—450°C, zwłaszcza w temperaturze około 380°C, zwykle w obecności katalizatora.

5
Odpowiednimi katalizatorami są: tlenek glinowy, dwutlenek krzemu, tlenek glinowokrzemowy, tlenek magnezu, tlenek chromu lub ich mieszaniny. Katalizatory mogą zawierać platynę i/lub pallad w postaci metalicznej lub tlenków subtelnie rozdrobnionych. Szczególnie odpowiednimi są katalizatory odwodorniania, takie jak nikiel, kobalt, miedź, chrom i chromit miedziowy.

Korzystnie jest, aby mieszanina reakcyjna zawierała tlen cząsteczkowy, np. gaz zawierający tlen, taki jak powietrze, chociaż można użyć każdy gaz zawierający tlen cząsteczkowy. Jeżeli reakcję prowadzi się bez udziału tlenu, należy produkt reakcji utlenić do dwupirydyli za pomocą tlenu cząsteczkowego.

20
Związek wyjściowy może być przeprowadzony w fazie gazową przez zwykle odparowanie w odpowiedniej temperaturze, korzystnie jednak przez dozowanie produktu wyjściowego na gorącą powierzchnię, np. do odparownika lub bezpośrednio do gorącego katalizatora, podczas poddawania go reakcji z tlenem w obecności amoniaku. Związek wyjściowy można również odparowywać w odparowniku przed poddaniem go kontaktowi w katalizatorze. Niektóre z produktów wyjściowych, ze względu na ich gęstość i lepkość lub postać

3

stają w zwykłych temperaturach, dogodnie jest rozpuścić przed odparowywaniem w odpowiednim rozpuszczalniku, takim jak woda i alkohol, szczególnie niższy alkohol alifatyczny, zwłaszcza metanol.

Dwupirydyłę wytwarzane sposobem według wynalazku wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej w znany sposób, np. przez oddestylowanie i ekstrakcję rozpuszczalnikiem i/lub frakcyjną destylację, ewentualnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Jeśli w produkcji reakcji przy wytwarzaniu 4,4'-dwupirydyli występuje woda, dwupirydyłe mogą być oddzielone przez odfiltrowanie.

Proces można prowadzić jedno- lub dwufazowo sposobem okresowym, lecz korzystniejszy jest sposób ciągły.

Sposób według wynalazku jest szczególnie odpowiedni do wytwarzania 4,4'-dwupirydyli, jakkolwiek inne izomery, np. 2,2'-2,4'-, 2,3'- i 3,4'-dwupirydyłe, mogą być również otrzymywane przy użyciu odpowiedniego produktu wyjściowego.

Pochodne 4-(pirydylo)-czterowodoropirany, stosowane jako związki wyjściowe, mają strukturę niepodstawionych 4-(pirydylo)-czterowodoropiranów o wzorze 1, lecz zawierają 1 lub kilka podstawników, np. grupy alkilowe lub alkoksylowe przy pierścieniu pirydylowym i/lub czterowodoropiranylowym.

Inne związki wyjściowe są pochodnymi niepodstawionych 2-(pirydylo)-czterowodoropiranów o wzorze 2, w którym jeden lub oba pierścienie heterocykliczne są podstawione np. grupami alkilowymi lub alkoksylowymi, a zwłaszcza stanowią związki o ogólnym wzorze 3, w którym R_5 oznacza grupę alkilową, lub alkoksylową lub grupę heterocykliczną zawierającą N-heteroatom przyłączony do atomu węgla pierścienia czterowodoropiranylowego, lub zawierającą 1 lub kilka innych heteroatomów np. mogą oznaczać grupę o wzorze 4 lub R_5 oznacza grupę dwualkiloaminową, np. grupę $N(CH_3)_2$.

Innymi podstawionymi pirydynami stosowanymi jako produkt wyjściowy są związki o ogólnym wzorze 5, w którym R , R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, lecz zawierające 1 lub kilka dalszych podstawników, np. grupy alkilowe, przy jednym lub kilku atomach pierścienia pirydylowego. Również odpowiednimi produktami wyjściowymi są związki o powyższym wzorze 5, w którym atom azotu pierścienia pirydylowego zawiera

4

podstawnik, np. stanowiące podstawione N-tlenki pirydyny.

Wynalazek objaśniają nie ograniczając jego zakresu następujące przykłady.

5 Przykłady I—XXXVIII. Proces przemiany podstawionych pirydyny na odpowiednie dwupirydyłe prowadzone we wszystkich przykładach w następujący sposób.

10 Złoże katalizatora w postaci pastylek o składzie określonym niżej, umieszczanego w reaktorze stanowiącym pionową rurę szklaną o wewnętrznej średnicy około 2,5 cm, znajdującą się w pionowym piecu utrzymującym żadaną temperaturę reakcji. Reaktor był wyposażony w termoparę i nad złożem katalizatora zawierał pierścienie Raschiga, nie wypełniające całkowicie reaktora.

15 Związek wyjściowy, stanowiący podstawioną pirydynę, rozpuszczano w wodzie lub metanolu, a w przykładzie XXXI w pirydynie i przeprowadzano w fazę gazową przez odparowanie w reaktorze, w którym poddawano go kontaktowi z pierścieniami Raschiga w podwyższonej temperaturze. Reagent w postaci par mieszano z tlenem, azotem lub amoniakiem, jak podano w tablicy i przepuszczano przez złoże katalizatora, po czym gazy poreakcyjne skraplano przez ochłodzenie i skroploną ciecz w większości prób poddawano bezpośrednio analizie chromatograficznej gaz/ciecz, w znany sposób, natomiast gdy kondensat otrzymywano w postaci stałej, produkt reakcji analizowano po rozpuszczeniu go w metanolu.

30 Próby w poszczególnych przykładach prowadzono z katalizatorami oznaczonymi w tablicy symbolami A, B, C i D, o następującej charakterystyce:

35 A pastylki tlenku glinu o wymiarze $3,2 \times 3,2$ mm, znane pod nazwą „Actal A”,

B aktywowany tlenek miedziowo-chromowy (I.C.I. 26—3);

40 C 0,5% platyny osadzonej na tlenku glinowo-krzemowym 50%/50%;

D 13% tlenku glinowo-krzemowego, osadzonego na złożu tlenku glinu (Grosfield-Grade 77).

Określenie roztwór oznacza ilość wyjściowego składnika w g/ml rozpuszczalnika.

45 W kolumnie 4 tablicy symbol x przed liczbą oznacza wewnętrzną średnicę reaktora, stanowiącego rurę ze szkła borowego. Związków wymienione w tablicy stanowią główne produkty reakcji, jednakże w wielu przykładach zidentyfikowano również inne związki wymienione niżej.

Przykład:

I, VI, VII, VIII,

XX—XXXV

XVI, XVII

XVIII, XIX

55

4-(4'-pirydylo)-czterowodoropiran

4-(2'-pirydylo)-czterowodoropiran

4-(3'-pirydylo)-czterowodoropiran

i

3'-metylo-3,4'-dwupirydył.

Tablica

Przy- kład	Podstawiona pirydyna	Katalizator			Doprowadzana ciecz			Doprowadzany gaz			4,4'-dwupirydył (przemiana w %)
		Oznaczenia	Grubość złoża	Tempera- tura °C	Czas min.	Roztwór	Rozpusz- czalnik	Po- wie- trze ml/ /min.	N ₂ ml/ min.	NH ₃ ml/ min.	
1	2	3	4	8	6	7	8	9	10	11	12
I	6-(4'-pirydylo)- -3,9-dwuoksy- undekadien-1,10	A	7,62	375 — 401	66	2,3/25	CH ₃ OH	100	—	830	26
II	3-(4'-pirydylo)- -1,1,-dwuetoksy- pentanol-5	A	7,62	340 — 360	45	3,5/25	CH ₃ OH	100	—	830	24
III	3-(4'-pirydylo)- -1,1,-dwuetoksy- pentanol-5	A	7,62	350 — 380	45	3,0/25	H ₂ O/CH ₃ OH (1 : 1)	100	—	830	39
IV	acetal cztero- etylowy alde- hydu 3-(4'-piry- dylo)-glutaro- wego	A	7,62	350 — 390	60	2,66/25	CH ₃ OH	100	—	830	86
V	acetal cztero- etylowy alde- hydu 3-(4'-piry- dylo)-glutaro- wego	A	7,62	370 — 490	77	1,85/25	H ₂ O/CH ₃ OH (1 : 1)	100	—	830	70
VI	3-(4'-pirydylo)- -5,5-dwuetyloksy- pentanotiol	A	7,62	360 — 400	52	1,82/25	CH ₃ OH	100	—	830	58
VII	3-(4'-pirydylo)- -5-hydroksypen- tanotiol-1	A	7,62	380 — 415	75	2,1/25	CH ₃ OH	100	—	830	19
VIII	3-(4'-pirydylo)- pentanotiol	A	7,62	365 — 410	67	1,3/25	CH ₃ OH	100	—	830	8
IX	2-(2'-pirydylo)- -czterowodoro- piran	A	7,62	350 — 400	34	1,1/25	CH ₃ OH	100	—	830	2,2'- dwu- piry- dył 13
X	4-(4'-pirydylo)- -czterowodoro- piran	A	7,62	380 — 420	30	2,1/10	H ₂ O	50	—	500	20
XI	4-(4'-pirydylo)- -czterowodoro- piran	A	7,62	370	35	2,5/12,5	H ₂ O	—	—	500	6
XII	4-(4'-pirydylo)- -czterowodoro- piran	A	7,62	370	56	4,5/25	CH ₃ OH	100	—	830	15
XIII	4-(4'-pirydylo)- -czterowodoro- piran	A	6,35	340 — 360	50	2,9/16,3	H ₂ O	50	—	300	10
XIV	4-(4'-pirydylo)- -czterowodoro- piran	B	7,62	360 — 370	60	4,4/25	CH ₃ OH	100	—	830	9
XV	4-(4'-pirydylo)- -czterowodoro- piran	B	7,62	360 — 370	60	4,4/25	CH ₃ OH	—	100	830	11

3	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
XVI	3-(2'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	A	7,62	360 — 380	60	3,6/18	CH ₃ OH	100	—	830	2,4'- dwu- piry- dyl 10
XVII	3-(2'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	B	8,84	340 — 360	120	15/75	CH ₃ OH	100	—	830	2,4'- dwu- piry- dyl 22
XVIII	3-(3'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	A	10,1	370 — 400	60	5/25	CH ₃ OH	100	—	830	3,4'- dwu- piry- dyl 10
XIX	3-(3'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	B	7,62	370 — 390	120	1,95/25	CH ₃ OH	100	—	830	3,4'- dwu- piry- dyl 18
XX	3-(3'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	C	10,18 × 2,81	360 — 390	50	4,8/25	CH ₃ OH	100	97	830	46
XXI	3-(4'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	B	15,24 × 3,81	360 — 364	50	5/25	CH ₃ OH	100	100	830	75
XXII	3-(4'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	A	10,1	400	50	2,6/25	H ₂ O	—	100	500	8
XXIII	3-(4'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	A	7,62	400	180	15/75	CH ₃ OH	100	—	830	20
XXIV	3-(4'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	A	7,62	400	80	3,8/19	H ₂ O	100	—	500	20
XXV	3-(4'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	A	16,51 × 3,81	300 — 340	66	5/25	CH ₃ OH	135	60	830	30
XXVI	3-(4'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	D	6,35 + 6,35 × 3,81	325 — 375	59	6,4/25	CH ₃ OH	100	100	830	16
XXVII	3-(4'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	D	6,35 × 3,81	330 — 370	51	5/25	CH ₃ OH	100	300	830	13
XXVIII	3-(4'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	A	15,24	320 — 380	82	5/25	CH ₃ OH	100	—	830	26
XXIX	3-(4'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	A	7,62	350 — 390 głównie 370	11 godz.	51,4/260	CH ₃ OH	100	—	830	18
XXX	3-(4'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	D	7,62	320 — 380	30	8,8/43	H ₂ O	100	—	500	12
XXXI	3-(4'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	A	7,62	370 — 400	30	1,8/39	pirydyna	60	—	500	5
XXXII	3-(4'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	B	15,24 × 3,81	360 — 380	7 godz.	35/125	CH ₃ OH	100	—	830	60
XXXIII	3-(4'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	B	15,24 × 3,81	360 — 380	100	10/50	CH ₃ OH	—	60	830	67
XXXIV	3-(4'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	B	15,24 × 3,81	360 — 380	40	5/25	CH ₃ OH	35	60	830	84
XXXV	3-(4'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	B	15,24 × 3,81	360 — 390	42	2,5/25	H ₂ O	100	67	830	17
XXXVI	1-(2'-pirydylo)- -pentanodiol-1,5	B	7,62	330 — 360	75	1,2/25	CH ₃ OH	100	—	830	2,2'- dwu- piry- dyl 18

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
XXXVII	4-(4'-pirydylo)- -4-hydroksyczte- rowodoropiran	A	2,5	360 — 380	130	0,4/50	CH ₃ OH	100	—	830	10
XXXVIII	4-(4'-pirydylo)- -4-bromoczte- rowodoropiran	A	3,81	370 — 380	65	1,2/25	CH ₃ OH	100	—	830	5

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwupirydyli innych niż 3,3'-dwupirydyli, **znamienny tym**, że odpowiednią pochodną pirydyny, taką jak 2-(pirydylo)-czterowodoropiran, 2-(pirydylo)-czterowodorotiopiran, 4-(pirydylo)-czterowodoropiran lub 4-(pirydylo)-czterowodorotiopiran lub podstawioną pirydynę, w której podstawnikiem jest grupa o ogólnym wzorze $C/R(R_1R_2)$, w którym R oznacza atom wodoru lub chlorowca lub grupę wodorotlenową, alkoksyłową lub aminową, a R_1 i R_2 każdy oddzielnie oznacza grupę o ogólnym wzorze $CH_n(XR_3)_{2-n}CH_m(XR_4)_{3-m}$, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki, n oznacza wartość liczbowa 0—2, a m oznacza wartość liczbowa 1 lub 2, R_3 i R_4 każdy oddzielnie oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, alkenylową, aryłową, alkarylową, aralkilową lub cykloalifatyczną, poddaje się reakcji z amoniakiem w fazie gazowej.

15 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności tlenu cząsteczkowego.

20 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze powyżej 250°C.

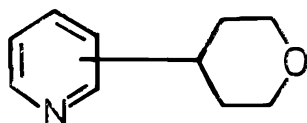
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 350—450°C.

25 5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w atmosferze beztlenu, a następnie produkt reakcji poddaje się utlenieniu tlenem cząsteczkowym do dwupirydyli.

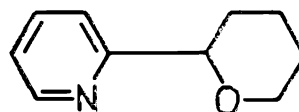
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności gazu zawierającego tlen cząsteczkowy.

30 7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako podstawioną pirydynę stosuje się pirydyloalkanodiol.

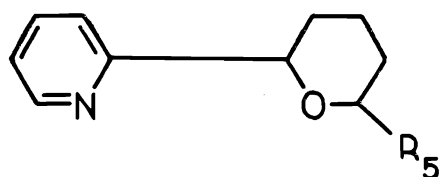
35 8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako pirydyloalkanodiol stosuje się 3-(4-pirydylo)-pentanodiol-1,5.



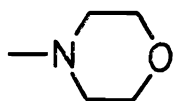
WZÓR 1



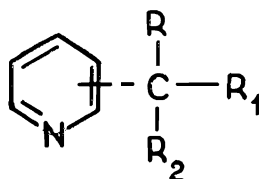
WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5