



**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

57533

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 p, 1/01

Zgłoszono: 05.IV.1966 (P 113 895)

Pierwszeństwo: 06.IV.1965 Wielka
Brytania

MKP C 07 d **31/40**

Opublikowano: 30.VI.1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: John Edward Colchester, John Hubert Entwistle, Maurice Berkeley Green

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

Sposób wydzielania soli 4,4'-dwupirydyliowych

1 Wynalazek dotyczy sposobu wydzielania soli 4,4'-dwupirydyliowych z roztworów zawierających tę sól.

Z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 073 081 znany jest sposób wytwarzania dwu — czwartorzędowych soli 4,4'-dwupirydyli, użytecznych jako substancje chwastobójcze. Związki te wytwarza się z N,N'-dwaalkilo-czterowodoro-4,4'-dwupirydyli, chinonu i kwasu. W procesie tym, jako produkt uboczny powstają niewielkie ilości soli N-alkilopirydyniowej. Zamiast chinonu można stosować inne środki utleniające, jednak zazwyczaj przeważa wówczas reakcja tworzenia się soli N-metylopirydyniowej przy stosunkowo małej ilości soli dwu-czwartorzędowej. W procesach takich pożądane jest, aby można było nie tylko odzyskiwać sól dwu-czwartorzędową, lecz aby również można było odzyskiwać sól N-alkilopirydyniową. Również jest bardzo pożądane, aby można było odzyskiwać cenną sól dwupirydyliową z innych mieszanin lub rozcieńczonych roztworów, zawierających tę sól.

Sposób według wynalazku wydzielania soli 4,4'-dwupirydyliowej z mieszanin lub roztworów zawierających tę sól, polega na tym, że roztwór zawierający daną sól zadaje się kwasem amsonowym i otrzymuje się sól 4,4'-dwupirydyliową w postaci nierozpuszczalnej pochodnej kwasu amsonowego.

2 Metodę tę stosuje się przede wszystkim do dwu-czwartorzędowych soli 4,4'-dwupirydyli a szczególnie do soli N,N'-dwaalkilo-4,4'-dwupirydyliowych. Sposób ten jest użyteczny zwłaszcza do wydzielania tych soli w mieszaninie z solą N-alkilopirydyniową.

Kwas amsonowy jest to nazwa ogólnie stosowana dla kwasu 4,4'-dwaaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego. Kwas amsonowy jest słabo rozpuszczalny w wodzie i dlatego w sposobie według wynalazku kwas ten stosuje się w postaci soli rozpuszczalnej w wodzie, jak np. wodnych roztworów soli metalu alkalicznego lub soli amonowej.

Proces sposobem według wynalazku prowadzi się przy wartości pH rzędu 7—12. Przy wyższym pH sól dwupirydyliowa wykazuje tendencję do rozkładu, natomiast przy niższym — występuje tendencja do wytrącania się wolnego kwasu amsonowego. Proces prowadzi się ze względu na środowisko wodne w temperaturze 0—100°C, to jest, w fazie ciekłej.

W sposobie według wynalazku stosuje się wodny roztwór mieszaniny soli zawierający sól 4,4'-dwupirydyliową, np. roztwór otrzymany przez traktowanie soli N,N'-dwaalkilo-czterowodoro-4,4'-dwupirydyliowej chinonem i kwasem. Do tej mieszaniny dodaje się roztwór kwasu amsonowego w postaci soli, np. dwusodowej, w ilości zapewniającej uzyskanie małego nadmiaru w stosunku do znajdującej się w roztworze równoważ-

nej ilości soli 4,4'-dwupirydyliowej. Ilość stosowanego kwasu amsonowego, wylicza się z danych, uzyskanych z analizy roztworu lub określa się na podstawie ilości substancji użytych do reakcji.

Jeżeli wyliczenie zawartej w roztworze ilości soli 4,4'-dwupirydyliowej, jedną z dwóch wyżej podanych metod, jest kłopotliwe, wówczas do mieszaniny reakcyjnej dodaje się roztwór kwasu amsonowego aż do ustania wytrącania się nierozpuszczalnej soli kwasu amsonowego o kwatowanie dwupirydyliowym. Otrzymany produkt przyłączenia wydziela się np. przez odsączenie lub odwirowanie i oczyszcza przez przemycie wodą. Sól N-metylopirydyniową lub inną odzyskuje się z przesączów o ile jest to pożądane, np. przez odparowanie.

Otrzymany związek kompleksowy, w celu rozłożenia, zadaje się wodnym roztworem kwasu, zwłaszcza kwasu nieorganicznego, jak np. solnego lub siarkowego. Kation 4,4'-dwupirydyliowy przechodzi do fazy wodnej, podczas gdy z roztworu wydziela się nierozpuszczalny kwas amsonowy. W tym stadium nie potrzeba wyliczać ilości stosowanego kwasu mineralnego, ponieważ pochodna kwasu amsonowego jest koloru ciemno-niebiesko-zielonego, tylko wytrącanie kwasem prowadzi się do zaniku zabarwienia, co jest równoznaczne z zakończeniem reakcji. Po wyodrębnieniu substancji stałej, to jest kwasu amsonowego, odzyskuje się sól 4,4'-dwupirydyliową w postaci roztworu wodnego, po czym wydzielony kwas amsonowy po rozpuszczeniu w rozcieńczonym wodnym roztworze alkaliu stosuje się ponownie do odzyskiwania dalszych ilości soli 4,4'-dwupirydyliowej. Kwas amsonowy można także odzyskać przez ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika, w którym kwas ten jest rozpuszczalny.

Sposobem według wynalazku bardzo łatwo odzyskuje się sól 4,4'-dwupirydyliową z rozcieńczonych roztworów jak i oddziela się ją od domieszek innych soli, zwłaszcza pokrewnych z solami pirydyniowymi i solami 2,2'-dwupirydyliowymi. Szczególną zaletą sposobu według wynalazku jest łatwość rozkładania wydzielonego kompleksu soli 4,4'-dwupirydyliowej i możliwość odzyskiwania zarówno kwasu amsonowego, który można ponownie zastosować jako środek wytrącający jak i uzyskiwanie stężonych roztworów soli dwupirydyliowej.

Sposób według wynalazku stosuje się korzystnie do przeprowadzenia jednej soli 4,4'-dwupirydyliowej w sól o odmiennym anionie, np. do przeprowadzenia chlorku w siarczan. W tym celu roztwór chlorku dwupirydyliowego zadaje się rozpuszczalną solą kwasu amsonowego i wytrąconą pochodną amsonianu dwupirydyliowego oddziela, przemycia i traktuje odpowiednim kwasem. Ten sposób stosuje się np. do przeprowadzania soli korodującej w sól mniej korodującą.

Przytoczone przykłady wyjaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu. Podane w nich części i procenty oznaczają części i procenty wagowe o ile nie zaznaczono inaczej.

Przykład I. Roztwór 125,5 części chlorku N,N'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowego i 28,2 części chlorku N-metylopirydyniowego w 500 częściach wody miesza się z roztworem 194 części soli dwusodowej kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego w 1360 częściach wody. Wytrąconą substancję stałą wydziela się przez odsączenie i przemycie 1800 częściami wody w temperaturze zbliżonej do 18°C. W wyniku analizy stwierdzono, że przesącz i woda z przemycia zawierają 27 części chlorku metylopirydyniowego i mniej niż 5 części soli dwupirydyliowej.

Następnie zebraną substancję stałą poddaje się obróbce, przemyciając ją 1800 częściami 1 molołowego roztworu kwasu solnego, po czym 1600 częściami wody. W ten sposób otrzymuje się nierozpuszczalny osad kwasu amsonowego, który po wysuszeniu odpowiada 181 częściom wagowym, co wskazuje na prawie ilościowe odzyskanie użytego do reakcji kwasu amsonowego. Natomiast wodny roztwór zawiera dwuchlorek N,N'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowy, który odzyskuje się przez odparowanie roztworu do suchości.

Przykład II. Kwas amsonowy rozpuszcza się w 10% wodnym roztworze amoniaku przez ogrzewanie do temperatury 50°C i następne wygotowanie nadmiaru amoniaku. Roztwór dwuchlorku N,N'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowego miesza się z równomolową ilością roztworu amoniaku amsonowego wytworzonego jak podano powyżej i powstały w ten sposób ciemno-niebiesko-zielony osad oddziela przez odsączenie i przemycia dokładnie wodą aż do stwierdzenia, że woda z przemycia jest wolna od jonu chlorkowego.

Z wilgotnej substancji stałej tworzy się zawiesinę w wodzie w temperaturze 50°C i zadaje ją obliczoną ilością wybranego kwasu. Następnie mieszaninę ochładza się, wytrącony kwas amsonowy odzyskuje przez odsączenie, przemycia go dokładnie wodą, a połączone przesącz i wody z przemycia zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem. Zagęszczenie to można poprowadzić w ten sposób aby uzyskać roztwór o pożądanym stężeniu. Odzyskiwanie soli dwupirydyliowej i kwasu amsonowego jest praktycznie ilościowe.

Proces ten przeprowadza się stosując kwas siarkowy, metylosiarkowy, mrówkowy, szczawiowy, winowy, cytrynowy i fosforowy w celu wytworzenia odpowiednich soli N,N'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowych.

W poniższej tablicy zestawiono otrzymane wyniki:

Kwas	% odzyskanego jonu dwupirydyliowego	% odzyskanego kwasu amsonowego
siarkowy	99,6	98,5
fosforowy	97,4	97,6
mrówkowy	98,1	99,1
szczawiowy	97,1	96,8
cytrynowy	96,5	98,2
winowy	98,2	97,4
metylosiarkowy	98,5	96,9

5

Próbkę wytrąconej soli kwasu amsonowego suszy się i zadaje kwasem siarkowym. Z 5,00 g uzyskuje się 1,64 g jonu dwupirydyliowego (oznaczono analizę polarograficzną) i 3,30 g kwasu amsonowego.

Znaleziono: jon dwupirydyliowy 32,8%, kwas amsonowy 66,0%.

Wyliczono dla wzoru $C_{12}H_{14}N_2 \cdot C_{14}H_{14}N_2O_6S_2$:
jon dwupirydyliowy 33,4%, kwas amsonowy 66,6%

Przykład III. Przygotowuje się wodne roztwory każdej z podanych poniżej soli dwupirydyliowych i miesza z wodnym roztworem soli amoniowej kwasu amsonowego, w sposób jak w przykładzie I.

a) sól dwu-czwartorzędową, otrzymaną z 4,4'-dwupirydyli i N,N'-dwumetylochloroacetamidu,

b) sól dwu-czwartorzędową, otrzymaną z 4,4'-dwupirydyli i N,N'-dwuetylochloroacetamidu,

c) sól dwu-czwartorzędową, otrzymaną z 4,4'-dwupirydyli i N-chloroacetylo-3,5-dwumetylomorfoliny,

d) dwujodek N,N'-dwuetylo-4,4'-dwupirydyliowy.

Wytrącone nierozpuszczalne osady soli kwasu amsonowego z kationami dwupirydyliowymi wytwarza się w podobny sposób jak podano w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania soli 4,4'-dwupirydyliowych z roztworów zawierających tę sól, **znamienny**

6

tym, że roztwór zawierający sól 4,4'-dwupirydyliową zadaje się w temperaturze 0—100°C kwasem amsonowym lub korzystnie jego roztworem wodnym, po czym wytrącony nierozpuszczalny osad soli 4,4'-dwupirydyliowej w postaci kompleksu z kwasem amsonowym wydziela się w znany sposób, rozkłada kwasem nieorganicznym lub organicznym i otrzymaną sól 4,4'-dwupirydyliową w postaci wodnego roztworu oddziela się metodą konwencjonalną od wytrąconego nierozpuszczalnego osadu kwasu amsonowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako sól 4,4'-dwupirydyliową stosuje się dwu-czwartorzędową sól 4,4'-dwupirydyli.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako sól 4,4'-dwupirydyliową stosuje się sól N,N'-dwualkilo-4,4'-dwupirydyliową.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się kwas amsonowy w postaci wodnego roztworu lub w postaci soli rozpuszczalnej w wodzie.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się kwas amsonowy w postaci soli z metalem alkalicznym lub soli amonowej.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy wartości pH w granicach 7—12.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwas nieorganiczny do rozkładu wytrąconego osadu soli 4,4'-dwupirydyniowej w postaci kompleksu z kwasem amsonowym stosuje się kwas siarkowy, solny lub fosforowy.