

C04d 31/24



## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 40562

Kl. 12 p, 1/01

Jan Michalski

Łódź, Polska

Kazimierz Studniarski

Łódź, Polska

### **Sposób otrzymywania $\beta$ – hydroksyetylopirydyn oraz winylopirydyn z 4-pikoliny oraz lutydyn i kolidyn, posiadających grupy metylowe w położeniu 2 i 4**

Patent trwa od dnia 26 listopada 1956 r.

4-pikolinę oraz lutydyny i kolidyny, posiadające grupy metylowe w położeniu 2 i 4, kondensują z formaldehydem dając odpowiednie 2 lub 4-( $\beta$ -hydroksyetylo)—pirydyny. Alkohole te pod wpływem odczynników odwadniających tracą cząsteczkę wody, przechodząc w winylopirydyny. Kondensacje tego rodzaju prowadzone były dotychczas z formaliną (10 — 40%). Stosowano temperatury w granicach 100 — 140°C. Czas przebiegu reakcji wynosił od 10 do 40 godzin.

W takich warunkach reakcja formaldehydu z grupami metylowymi w położeniu 2 zachodzi z niewielką wydajnością. Reakcja z grupami metylowymi w położeniu 4 przebiega znacznie łatwiej, jednakże zachodzi ona głównie z dwiema lub trzema cząsteczkami formaldehydu, dając mieszaninę alkoholi dwu- i trójwodorotlenowego. Wydajność pożądanego alkoholu jednowodorotlenowego nie przekracza kilku procent.

Sposobem według wynalazku można otrzymać z wyżej podanych surowców  $\beta$ —hydroksyetylopirydyny, a z nich winylopirydyny z wydajnościami znacznie wyższymi od dotychczasowych, w czasie o wiele krótszym. Można np. otrzymać z 4-pikoliny 4-( $\beta$ -hydroksyetylo)—pirydynę z wydajnością 45%, przy czym czas trwania kondensacji wynosi jedną godzinę. Można dalej otrzymać  $\beta$ —hydroksyetylopirydyny o jednej grupie  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  związanej z pierścieniem pirydynowym z 2,6 — i 2,4—lutydyny oraz symetrycznej kolidyny z wydajnością 42 — 65%, prowadząc reakcję w ciągu od 1 do 15 godzin. Można również wytwarzać 2,6-bis-( $\beta$ -hydroksyetylo)—pirydynę z 2,6-lutydyny z wydajnością 35%, przy czasie trwania reakcji 30 godzin.

Sposób według wynalazku polega na tym, że zasady pirydynowe kondensuje się ze stałym paraformaldehydem wobec katalitycznej ilości wo-

dy (poniżej 1%) w temperaturze przekraczającej 140°C, w ciągu 1 — 40 godzin. Otrzymane  $\beta$ -hydroksyetylopirydyny przeprowadza się ewentualnie dalej w odpowiednie winylopirydyny. Odwodnienie sposobem według wynalazku prowadzi się ogrzewając  $\beta$ -hydroksyetylopirydyny ze stałym wodorotlenkiem potasowym do temperatury 120 — 140°C, pod zmniejszonym ciśnieniem i zbierając destylujący winylozwiązek i wodę. Ilość wodorotlenku potasowego wynosi do 20% wagi  $\beta$ -hydroksyetylopirydyny. Uzyskuje się wydajności znacznie wyższe niż dotychczas.

**Przykład I. Otrzymywanie 2-metylo-6-winylopirydyny.** 160,5 g (1,5 mola) 2,6-lutydyny, 45 g (1,5 mola) paraformaldehydu, 1 ml wody i 1 g hydrochinonu, zatopiono w rurze szklanej i ogrzewano w ciągu 15 godzin w temperaturze 150°C. Nieprzereagowaną lutydynę i formaldehyd oddestylowano z parą wodną. Pozostałość po odpędzeniu wody destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 133,6 g 2-metylo-6-( $\beta$ -hydroksyetylo)-pirydyny, o temperaturze wrzenia 88°C pod 0,8 mm kg ciśnieniem i temperaturze topnienia 55°C. Wydajność wynosiła 66% w stosunku do 2,6-lutydyny. Pikrynian otrzymanego związku posiadał temperaturę topnienia 102,5°C. Do 103,3 g otrzymanej zasady dodano 8,7 g granulowanego wodorotlenku potasowego i ogrzewano na łożni w temperaturze około 130°C pod ciśnieniem 18 mm kg, zbierając destylujący wraz z wodą winylozwiązek. Destylat odwodniono nad stałym wodorotlenkiem sodowym i oczyszczono przez destylację na kolumnie. Otrzymano 70,6 g 2-metylo-6-winylopirydyny o temperaturze wrzenia 148°C (18 mm kg). Wydajność wynosiła 80% w stosunku do 2-metylo-6-( $\beta$ -hydroksyetylo)-pirydyny.  $N^{20}_D = 1,5349$ . Pikrynian posiadał temperaturę topnienia 168,5°C.

**Przykład II. Otrzymywanie 2,6-dwuwinylopirydyny.** 160,5 g (1,5 mola) 2,6-lutydyny, 90 g paraformaldehydu (3 mole), 1 ml wody i 1 g hydrochinonu, zatopiono w rurze szklanej i ogrzewano w ciągu 30 godzin w temperaturze 150°C. Nieprzereagowaną lutydynę i formaldehyd oddestylowano z parą wodną. Mieszaninę powstałych  $\beta$ -hydroksyetylopirydyn poddano odwodnieniu w stanie surowym stałym wodorotlenkiem potasowym podobnie jak w przykładzie I. Powstałe 2-metylo-

6-winylopirydynę oraz 2,6-dwuwinylopirydynę rozdestylowano na kolumnie. Otrzymano 55,2 g 2,6-dwuwinylopirydyny o temperaturze wrzenia 88 — 89°C (16 mm kg).  $N^{25}_D = 1,5710$ . Pikrynian posiadał temperaturę topnienia 140,5°C. Wydajność w stosunku do 2,6-lutydyny wyniosła 28%.

**Przykład III. Otrzymywanie 2-metylo-4-winylopirydyny.** 160,5 g (1,5 mola) 2,4-lutydyny, 45 g (1,5 mola) paraformaldehydu, 1 ml wody i 1 g hydrochinonu zatopiono w rurze szklanej i ogrzewano w ciągu jednej godziny w temperaturze 160°C. Nieprzereagowaną lutydynę i formaldehyd oddestylowano z parą wodną. Pozostałość po odpędzeniu wody destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 85,5 g 2-metylo-4-( $\beta$ -hydroksyetylo)-pirydyny o temperaturze wrzenia 87 — 89°C (0,5 mm Hg), i temperaturze topnienia 39 — 40°C. Wydajność wynosiła 42% w stosunku do 2,4-lutydyny. Pikrynian wykazywał temperaturę topnienia 119 — 120°C. Uzyskaną zasadę odwodniono podobnie, jak w przykładzie I. Otrzymano z 78% wydajnością 2-metylo-4-winylopirydynę o temperaturze wrzenia 76 — 77°C (15 mm Hg). Pikrynian topił się w temperaturze 154 — 155°C.

4-Pikolina kondensowana w analogicznych warunkach przechodzi z 45% wydajnością w 4-( $\beta$ -hydroksyetylo)-pirydynę o temperaturze wrzenia 160 — 162°C (15 mm Hg). Pikrynian posiadał temperaturę topnienia 122 — 123°C.

#### Zastrzeżenie patentowe

**Sposób** otrzymywania ( $\beta$ -hydroksyetylopirydyn i winylopirydyn z 4-pikoliny, oraz lutydyn i kolidyn, posiadających grupy metylowe w położeniu 2 i 4, znamieny tym, że wyżej wymienione zasady kondensuje się ze stałym paraformaldehydem wobec katalitycznej ilości wody (poniżej 1%), w temperaturze powyżej 140°C, w ciągu 1 — 40 godzin, po czym ewentualnie powstałe  $\beta$ -hydroksyetylopirydyny odwadnia się do odpowiednich winylopirydyn działaniem katalitycznych ilości stałego wodorotlenku potasowego.

Jan Michalski

Kazimierz Studniarski