

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50947

Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 11. XI. 1963 (P 102 962)

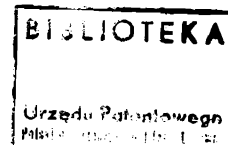
Pierwszeństwo: 12. XI. 1962 Wielka
Brytania

Opublikowano: 15. IV. 1966

Kl. 12p, 1/01

MPK C 07 d 31/40

UKD



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

Sposób wytwarzania dwupirydyli

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania dwupirydyli. Znany jest sposób wytwarzania dwupirydyli przez utlenianie produktu reakcji sodu i pirydyny w nadmiarze pirydyny, lecz wydajność wytworzonych tym sposobem dwupirydyli odbiega wyraźnie od wydajności teoretycznej w stosunku do ilości użytej pirydyny. Ze względów ekonomicznych pożądane jest oczywiście zapewnienie jak najwyższej wydajności procesu.

Stwierdzono, że szczególnie odpowiednim materiałem do przeprowadzania w dwupirydyli jest produkt otrzymany przez prowadzenie reakcji pirydyny z metalem rozpuszczonym w odpowiednim rozpuszczalniku. Rozpuszczalnik dla metalu nie tylko bardzo ułatwia tworzenie się produktu reakcji metalu i pirydyny, lecz również wpływa korzystnie na jakość otrzymywanego produktu oraz na lepsze zużytkowanie pirydyny.

Przedmiotem wynalazku jest więc sposób wytwarzania dwupirydyli polegający na utlenianiu produktu reakcji metalu w rozpuszczonej postaci i pirydyny. Jako rozpuszczalnik metalu stosuje się zasadniczo bezwodne ciekłe środowisko zawierające amoniak. Sam ciekły amoniak jest skutecznym rozpuszczalnikiem metali alkalicznych, takich jak sód i potas bardzo dogodnym do stosowania w sposobie według wynalazku. W ciekłym amoniaku mogą znajdować się obojętne rozcieńczalniki, o ile nie występują one w ilościach powodujących zmniejszenie się rozpuszczalności me-

2

talu do niekorzystnie niskiego poziomu. Odpowiednimi rozcieńczalnikami obojętnymi są prawie wszystkie rozpuszczalniki organiczne wolne od podstawników reagujących z metalem (zwłaszcza chlorowców i grup hydroksylowych) np. węglowodory, aminy i eter. Metal rozpuszcza się więc w mieszaninie ciekłego amoniaku i rozcieńczalnika albo korzystniej, najpierw rozpuszcza się metal w ciekłym amoniaku, a następnie dodaje się odpowiednią ilość rozcieńczalnika.

Kompozycja rozpuszczająca metal może być różna w zależności od stosowanego metalu.

Stężenie metalu w roztworze stosuje się korzystnie możliwie najwyższe. Nadmierne rozcieńczenie jest nieekonomiczne ze względu na znaczną objętość cieczy i na konieczność chłodzenia niezbędnego do wytworzenia takiej masy ciekłego amoniaku. Na ogół łatwe do otrzymania i obróbki są roztwory zawierające 5%—20% sodu lub potasu.

Stosunek ilości pirydyny do ilości metalu nie musi być dużo większy od stosunku teoretycznie wymaganego do reakcji. Na ogół w przypadku metalu alkalicznego stosuje się jeden molowy równoważnik pirydyny na każdy atomowy równoważnik metalu, a w przypadku metali ziem alkalicznych stosuje się jeden do dwóch równoważników molowych pirydyny na każdy równoważnik atomowy metalu. W zależności od warunków reakcji można zastosować większy lub mniejszy stosunek,

np. nadmiar 5—10% pirydyny. Nadmiar metalu jest zbędny i mniej dogodny lecz może być zastosowany pod warunkiem, że usunie się go przed dalszym prowadzeniem procesu z mieszaniną reakcyjną.

Jeżeli stosuje się mieszaninę amoniaku i ciekłego rozcieńczalnika organicznego przede wszystkim odpowiednim stosunkiem jest 1—10 części wagowych rozcieńczalnika na 1 część amoniaku. W pewnych okolicznościach jednakże nawet mniejsza ilość amoniaku może być wystarczająca do uzyskania odpowiedniego roztworu.

Reakcja rozpuszczonego metalu z pirydyną zachodzi praktycznie momentalnie. Natomiast proces utleniania jest powolniejszy i zachodzi z różną prędkością w zależności od składu ciekłego środowiska, przy czym w mniejszym stopniu zależy od temperatury. Proces utleniania może trwać na przykład 5—6 godzin w ciekłym amoniaku w temperaturze około -40°C lub około 2 godzin w dwumetoksyetanie w temperaturze -40°C i stosując strumień powietrza jako środek utleniający.

Temperatura, w której prowadzi się utlenianie może być różna, należy jednak uważać przy stosowaniu jako środka utleniającego tlenu lub gazu zawierającego tlen, żeby nie nastąpił samorzutny zapłon mieszaniny gazowej lub wybuch. Niebezpieczne są, na przykład niektóre mieszaniny tlenu i eterów. Można uniknąć niebezpieczeństwa przez prowadzenie utleniania w niskiej temperaturze, zwłaszcza nie wyżej niż 20°C a możliwie poniżej 0°C . Odpowiedni więc dobór temperatury i rozpuszczalnika pozwala na wyeliminowanie niebezpieczeństwa samozapłonu lub eksplozji. Stwierdzono, że korzystną temperaturą utleniania jest temperatura od -20° do -30°C , czyli bliska temperatury wrzenia ciekłego amoniaku. Uzyskuje się wtedy szczególnie dobrą wydajność 4,4'-dwupirydydu.

Najkorzystniejszymi metalami do wytworzenia roztworu są metale alkaliczne, chociaż można również stosować metale ziem alkalicznych. Spośród tych metali najodpowiedniejszymi są sód lub potas; lit i wapń są mniej dogodne a rubid i cez — zbyt kosztowne. Można stosować same metale lub ich mieszaniny.

Pirydyna stosowana w powyższym procesie powinna być praktycznie wolna od wszelkich podstawników lub zanieczyszczeń które mogłyby brać udział w niepożądanych reakcjach ubocznych z metalem alkalicznym lub amoniakiem. Korzystnie stosuje się pirydynę bez podstawników, chociaż ewentualnie można stosować pirydyny zawierające rodniki węglowodorowe jako podstawniki zwłaszcza rodniki alkilowe, jak metylowy i (albo) etylowy. Pozycja tych podstawników w pierścieniu pirydyny może znacznie wpływać na reakcyjność pirydyny. Na ogół najmniej wpływ wywierają podstawniki w pozycjach 2 i 6 pierścienia pirydyny, największy — podstawniki w pozycjach 3 i 4 tego pierścienia. Odpowiednimi podstawionymi pirydynami są α -pikolina (2-metylopirydyna), 2-etylopirydyna, 2,6-dwumetylopirydyna i 2-metylo-6-etylopirydyna.

Jeżeli w mieszaninie reakcyjnej występują znaczne ilości reagujących z metalem zanieczyszczeń np. w pirydynie lub w rozcieńczalniku, wówczas można je usunąć za pomocą odpowiedniego nadmiaru metalu, jednakże całkowita wydajność procesu może wskutek tego ulec zmniejszeniu. Dlatego też korzystne jest, aby stosowane substancje były możliwie jak najbardziej wolne od takich zanieczyszczeń, a szczególnie od substancji zawierających aktywny wodór. Etery, na przykład, oczyszcza się przez destylację z sodem.

W swej najprostszej postaci sposób według wynalazku polega na zmieszaniu roztworu metalu z pirydyną, a następnie utlenianiu zawiesiny lub roztworu wytworzonego produktu reakcji metalu i pirydyny. Pirydynę można również rozpuszczać w rozpuszczalniku, takim jak na przykład ciekły amoniak i (albo) rozcieńczalnik organiczny. Utlenianie prowadzi się przez wdmuchiwanie do mieszaniny strumienia tlenu (np. w postaci powietrza) albo przez dodawanie czynnika utleniającego takiego jak nadboran, nadsiarczan, brom, nadmanganian, dwuchromian, nitrobenzen lub N-tlenek pirydyny. Należy przy tym przestrzegać ażeby nie dopuścić do zamarznięcia cieczy stosowanych w niskiej temperaturze prowadzonego procesu.

Według korzystnej postaci wynalazku, dającej znaczną konwersję pirydyny do dwupirydyli, utlenianie prowadzi się podczas tworzenia się produktu reakcji metalu i pirydyny. W tym celu strumień powietrza lub tlenu wdmuchuje się do pirydyny w rozpuszczalniku lub rozcieńczalniku, np. w ciekłym amoniaku, do którego dodaje się roztwór metalu z prędkością odpowiednią dla utrzymania stałego i kontrolowanego przebiegu reakcji. W tej postaci sposobu według wynalazku można zastosować wyższy stosunek ilości metalu do ilości pirydyny, zwiększając tym samym wydajność konwersji pirydyny w dwupirydydyle.

Przy stosowaniu tlenu lub powietrza jako środka utleniającego korzystnie jest nasycić mieszaninę pirydyny i rozcieńczalnika tlenem lub powietrzem przed lub przede wszystkim po rozpoczęciu dodawania roztworu metalu. To wpływa również na zwiększenie wydajności dwupirydydu.

W czasie reakcji metalu i pirydyny i (albo) podczas utleniania mieszaninę utrzymuje się w niskiej temperaturze przez odparowanie ciekłego amoniaku zasadniczo pod ciśnieniem atmosferycznym. W tych warunkach mieszanina nie przegrzewa się i można łatwo reakcję kontrolować. W razie potrzeby można zastosować dodatkowe chłodzenie przed lub podczas przebiegu reakcji. Właściwość absorbowania ciepła przez środowisko z ciekłego amoniaku oraz bardzo szybka reakcja pirydyny z metalem w postaci rozpuszczonej eliminują praktycznie ryzyko wynikające z zapalnego charakteru metalu i (albo) produktu reakcji metalu i pirydyny na powietrzu.

Korzystny sposób prowadzenia procesu umożliwiający utlenianie w wyższej temperaturze bez ryzyka wytworzenia się wysokiego ciśnienia polega na odparowaniu części lub całości amoniaku z zawiesiny produktu reakcji metalu i pirydyny

w mieszaniu ciekłego amoniaku i ciekłego rozpuszczalnika, przed utlenieniem. Amoniak można przy tym regenerować w celu ewentualnego ponownego użycia.

Stwierdzono, że najkorzystniejszy sposób postępowania polega na wytwarzaniu produktu reakcji metalu i pirydyny z roztworu metalu i pirydyny w jednej strefie, a następnie szybko przeprowadza się utworzoną zawieszinę produktu reakcji metalu i pirydyny do drugiej strefy, w której prowadzi się utlenianie. Sposób ten jest szczególnie odpowiedni do prowadzenia procesu ciągłego.

Stwierdzono również, że na ogół dokładne rozprowadzenie gazu utleniającego w mieszaniu reakcyjnej oraz duża zawartość tlenu w gazie utleniającym wpływają na zwiększenie wydajności dwupirydyli w stosunku do ilości zużytej pirydyny. W szczególności korzystne jest stosowanie jako środka utleniającego, gazu zawierającego co najmniej 30% objętościowych tlenu. Maksymalną zawartość tlenu ogranicza zwykle względ na zapalność i wybuchowość mieszaniny gazowej, o której była mowa wyżej.

Podczas procesu utleniania korzystne jest zastosowanie eteru jako rozcieńczalnika. Odpowiednimi do tego celu eterami są szczególnie polietery, w których dwa eterowe atomy tlenu rozdzielone są łańcuchem dwóch atomów węgla. Korzystne jest, aby eter zawierał co najmniej jedną końcową grupę metoksyłową. Można zatem zastosować na przykład etery alkoholu czterowodorofurfurylowego (np. eter metylowy) i dwueter glikolu etylenowego, zwłaszcza 1,2-dwumetoksyetan, bis-(2-metoksyetylo)-eter i 1,2-bis-(2-metoksyetoksy)-etan. Stwierdzono, że najodpowiedniejszym z nich jest bis-(2-metoksyetylo)-eter. Funkcja eterów nie jest dokładnie jasna, lecz wydaje mi się, że powodują one zwiększenie prędkości pobierania tlenu i przebiegu reakcji oraz wyższą konwersję do dwupirydyli. Rozcieńczalnik stosuje się bądź w początkowym stadium reakcji roztworu metalu z pirydyną, bądź dodaje się go później tak, żeby był obecny w stadium utleniania.

Jeżeli rozcieńczalnik jest obecny podczas tworzenia się produktu reakcji metalu i pirydyny, to stosuje się go w ilościach podanych wyżej. W przypadku, gdy rozcieńczalnik dodaje się po wstępnym stadium reakcji metalu i pirydyny albo gdy amoniak usuwa się po tym stadium, korzystniejsze jest ustalenie ilości rozcieńczalnika w stosunku do ilości produktu reakcji metalu i pirydyny; szczególnie odpowiednią ilością rozcieńczalnika jest 4–10 części wagowych na każdą część produktu reakcji metalu i pirydyny.

Dotychczas stosowanymi sposobami wytwarza się na ogół mieszaninę izomerycznych dwupirydyli, której głównymi składnikami są 2,2'-, 2,4'- lub 4,4'-izomer lub takie jakie są zależne od budowy pirydyny zastosowanej jako substancja wyjściowa.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku two-

rzy się niemal wyłącznie 4,4'-izomer, zwłaszcza wtedy gdy stosuje się niską temperaturę reakcji.

Dwupirydyli wyosabnia się z mieszaniny reakcyjnej znanymi sposobami, np. drogą destylacji lub krystalizacji frakcyjnej, ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi albo łącznie oboma tymi sposobami. Wyosabnianie dwupirydyli ułatwia fakt, że przy zastosowaniu sposobu według wynalazku nie wytwarzają się praktycznie żadne zanieczyszczenia lub produkty uboczne o podobnej lub wyższej temperaturze wrzenia w porównaniu z temperaturą wrzenia dwupirydyli, jak to ma miejsce przy stosowaniu dotychczas znanych sposobów.

W niektórych przypadkach, kiedy ciekłe środowisko ochładza się odpowiednio do niskiej temperatury, np. do temperatury ciekłego amoniaku pod ciśnieniem atmosferycznym, znaczna ilość dwupirydyli wydzielą się w postaci krystalicznej mieszaniny otrzymanej po utlenianiu. Krystaliczny produkt odsąca się a pozostały produkt w roztworze wyosabnia się w znany sposób lub można go zawrócić z powrotem do stadium początkowego procesu.

Zaletą sposobu według wynalazku jest duży stopień konwersji pirydyny w dwupirydyli, dochodzący w niektórych przypadkach do 95% teorii. Również temperatura reakcji, osiągalna dzięki zastosowaniu roztworów w ciekłym amoniaku, sprzyja tworzeniu się niemal wyłącznie 4,4'-dwupirydyli. W wyniku stosowania sposobu według wynalazku otrzymuje się czystszy produkt niż produkty wytwarzane dotychczas stosowanymi sposobami i bardzo lekko zabarwione dwupirydyli wyosabnia się bezpośrednio, bez konieczności oczyszczania i odbarwiania. Sposób według wynalazku nadaje się również do stosowania metodą ciągłą.

Następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, wyjaśniają bliżej wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Mieszaninę 250 g 1,2-dwumetoksyetanu (oczyszczonego przez ogrzewanie do wrzenia w ciągu 1 godziny z sodem pod chłodnicą zwrotną, destylację frakcjonowaną i odbieranie frakcji wrzącej w temperaturze 84°–85°C) i 45 g suchej pirydyny (o zawartości wody w przybliżeniu 0,03%) ochłodzono do temperatury –40°C w atmosferze suchego argonu. Przez mieszaninę tę przepuszczano mieszaninę suchego powietrza (10 litrów/godzinę) i argonu (20 litrów/godzinę) w ciągu 15 minut. W 150 ml ciekłego amoniaku (wysuszonego po destylacji z sodem i przez przepuszczanie przez niego suchego argonu w ciągu 20 minut) rozpuszczono 12,5 g czystego metalicznego sodu w temperaturze –45°C, po czym dodano uzyskany roztwór do mieszaniny pirydyny i dwumetoksyetanu kontynuując przepuszczanie mieszaniny argonu i powietrza z prędkością odpowiednią dla utrzymania lekkiego, ciemnożółtego zabarwienia mieszaniny reakcyjnej. Zbyt szybkie dodawanie sodu powodowało zciemnienie miesza-

ny reakcyjnej do zabarwienia purpurowo-brunatnego. Podczas wprowadzania sodu zwiększano stopniowo przepływ powietrza, a odpowiednio zmniejszano przepływ argonu tak, że po upływie 2 godzin wprowadzano do reaktora tylko samo powietrze. Sód dodawano w ciągu około 3 godzin, a temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymywano na niemal stałym poziomie -45°C przez odparowywanie części ciekłego amoniaku.

Następnie po ociepleniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury otoczenia odparowano większą część amoniaku. Pozostałość stanowiła warstwa organiczna, jasno-słomkowego koloru w której częściowo osadzał się kłaczkowaty puszysty ciemnożółty osad. Dodano wtedy 50 ml wody stosując zewnętrzne ochładzanie i po skoagulowaniu stały ciemnożółty produkt wyosobniono przez odsączenie.

Na podstawie analizy stwierdzono, że 8,74 g otrzymanego produktu stanowi 4,4'-dwupirydył. Nie wykryto natomiast obecności żadnych innych izomerów (za pomocą chromatografii gaz-ciecz). Zużycie pirydyny wynosiło 15,7 g, konwersja pirydyny w 4,4'-dwupirydył wyniosła 19,7%, a wydajność 4,4'-dwupirydyłu w stosunku do ilości zużytej pirydyny wyniosła 56,2% teorii.

Inny sposób wyosobnienia produktu polegał na tym, że warstwę organiczną pozostałą po odparowaniu amoniaku destylowano najpierw pod ciśnieniem 760 mm, a następnie, w celu całkowitego usunięcia niskowrzącej substancji, pod ciśnieniem 20 mm przez krótki okres czasu. Pozostałość stanowił jasno-żółto-brunatny olej zestalający się po ochłodzeniu, który oczyszczono przez ekstrakcję wrzącą wodą (objętość wody była równa objętości warstwy organicznej), odsączenie w celu usunięcia nierozpuszczonych substancji i przekrystalizowanie. Uzyskano produkt krystaliczny w postaci igieł koloru żółtego. Otrzymany produkt oczyszczono następnie dalej przez rozpuszczenie w gorącej wodzie (w objętości równej połowie objętości wody użytej poprzednio), odbarwienie węglem i przekrystalizowanie. Otrzymany produkt o temperaturze topnienia początkowo 77°C – 78°C , a po wysuszeniu w temperaturze 70°C — o temperaturze topnienia 112°C – 113°C , stanowił 4,4'-dwupirydył uzyskany z wydajnością 68%.

Przykład II. Postępowano jak w przykładzie I z tym, że zastosowano większą ilość sodu, aby uzyskać stosunek molowy sodu do pirydyny 3:1.

Otrzymano 4,4'-dwupirydył z wydajnością 67% teorii w stosunku do ilości zużytej pirydyny, przy czym konwersja pirydyny do dwupirydyłu wynosiła 40%.

Produkt wyosobniono przez oziębienie do temperatury -70°C warstwy organicznej pozostałej po odparowaniu większej części amoniaku z mieszaniny reakcyjnej. 75% 4,4'-dwupirydyłu z całej ilości oznaczonej analitycznie wykrył się w postaci białych kryształków, które odsączono. Z przesączu wyosobniono pozostałą ilość 4,4'-dwu-

pirydyłu przez oddestylowanie rozpuszczalnika i pirydyny i rozpuszczenie pozostałości w gorącej wodzie. Po oziębieniu 4,4'-dwupirydył wykrył się w postaci białych kryształków. Nie utworzyły się żadne produkty polimerowe i nie było potrzeby dalszego oczyszczania dwupirydyłu węglem.

Przykład III. Do zamkniętego reaktora, z którego usunięto powietrze przez wprowadzenie suchego argonu, oziębionego do temperatury od -40°C do -50°C wprowadzono 31 części ciekłego amoniaku. Następnie dodano 0,57 części sodu i do utworzonego niebieskiego roztworu dodawano następnie suchą pirydynę z miarowego naczynia aż do zaniku niebieskiego zabarwienia. W przybliżeniu wprowadzono 1,79 części pirydyny i stały żółty produkt wytrącił się z mieszaniny reakcyjnej. Następnie dodano dalsze 0,02 części sodu rozpuszczonego w ciekłym amoniaku w celu uzyskania małego nadmiaru sodu (wykazuje to zielone zabarwienie roztworu).

Następnie odparowano większą część ciekłego amoniaku i dodano 34,5 części oziębionego do temperatury około -30°C 1,2-dwumetoksyetanu w celu uzyskania zawiesiny żółtego stałego produktu w eterze. Mieszaninę tę utrzymywano w temperaturze od -10° do -20°C i przepuszczano przez nią mieszaninę argonu z powietrzem (w stosunku 50:50), przy czym prędkość przepływu gazu ustalono tak, aby utrzymywać jak najjaśniejsze zabarwienie mieszaniny reakcyjnej. Doprowadzanie gazu trwało 2 godziny i w ciągu tego czasu stopniowo zmniejszano ilość wprowadzonego argonu tak, że w ostatnim stadium utleniania przepuszczano już samo powietrze.

Pobrano próbki mieszaniny reakcyjnej i poddało je analizie za pomocą chromatografii gaz-ciecz. Znaleziono, że wytworzyło się 0,45 części 4,4'-dwupirydyłu, a zużyto 0,96 części pirydyny, co odpowiada 25,8% konwersji pirydyny w 4,4'-dwupirydył, oraz stanowi 47,9% wydajności 4,4'-dwupirydyłu w stosunku do ilości użytej pirydyny. Nie stwierdzono obecności żadnych innych izomerów dwupirydyłowych co świadczy o tym, że ewentualna ich zawartość nie mogła przekraczać 3%.

Materiały wyjściowe stosowane w tym przykładzie były tej samej jakości co stosowane w przykładzie I.

Przykład IV. Postępowano jak w przykładzie II z tym, że zastosowano α -pikolinę zamiast pirydyny. Analiza za pomocą chromatografii gaz-ciecz wykazała obecność 0,22 części 2,2'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyłu na każde 1,7 części stosowanej α -pikoliny. Produkt zawierał niewielką ilość (poniżej 10% zawartości dwupirydyli) innego izomeru. Konwersja w dwumetylodwupirydył wyniosła około 13% teorii.

Przykład V. Do mieszaniny 2 części pirydyny i 34,5 części 1,2-dwumetoksyetanu (jak w przykładzie I) utrzymywanej w temperaturze -50°C w atmosferze suchego argonu dodano 1,02 części rozdrobnionego metalicznego potasu, a następnie dodawano ciekły amoniak (około

38,5 części) do momentu rozpoczęcia szybkiej reakcji. W ciągu 1 godziny strącał się stopniowo jasny żółto-zielony osad. Następnie utleniono mieszaninę w temperaturze od -10° do -20°C jak w przykładzie III.

Analiza produktu wykazała, że zużyto 0,69 części pirydyny i otrzymano 0,36 części 4,4'-dwupirydyli, co odpowiada 53% wydajności teoretycznej i 19% konwersji pirydyny w 4,4'-dwupirydyli. Nie stwierdzono obecności żadnych innych izomerów, to znaczy ewentualna ich zawartość nie mogła przekraczać 3%.

Przykład VI. Do 1,96 części pirydyny w 38,5 częściach ciekłego amoniaku w temperaturze -45°C dodawano stopniowo 0,6 części sodu wstrząsając reaktorem i przepuszczając przezeń mieszaninę suchego powietrza i argonu (zawierającą powietrza około 30%). Dodawanie sodu regulowano w ciągu około 3 godzin tak, żeby zabarwienie mieszaniny reakcyjnej było raczej brunatne (wskazujące na pełne utlenienie, a nie fioletowe) wskazujące na tylko częściowe utlenienie).

Następnie amoniak odparowano z mieszaniny reakcyjnej pod ciśnieniem atmosferycznym, a stały osad ekstrahowano 26,5 częściami benzenu. Otrzymano jasno słomkowy roztwór benzenowy i białą stałą pozostałość. Analiza chromatograficzna wykazała zawartość 0,27 części 4,4'-dwupirydyli. Zużycie pirydyny wyniosło 1,18 części, co wskazuje na 23,2% wydajności 4,4'-dwupirydyli i 14% konwersji pirydyny w 4,4'-dwupirydyli. Stwierdzono, że produkt zawierał poniżej 10% innych izomerów.

Przykład VII. Mieszaninę 200 g 1,2-dwumetoksyetanu oczyszczono przez ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną z sodem w ciągu 3—4 godzin i następnie frakcjonowaną destylację i zebranie frakcji wrzącej w temperaturze $84-85^{\circ}\text{C}$ i 40 g suchej pirydyny (o zawartości wody około 0,01%) oziębiono do temperatury -45°C w atmosferze suchego argonu. Następnie w ciągu 15 minut przepuszczano przez mieszaninę pirydyny i dwumetoksyetanu strumień suchego powietrza z prędkością 40 litrów/godzinę. 12,5 g czystego metalicznego sodu rozpuszczono 150 ml ciekłego amoniaku (osuszonego przez destylację z sodem) i do roztworu tego wprowadzano w ciągu 20 minut suchy argon w temperaturze -45°C , po czym otrzymany roztwór dodawano w sposób ciągły do mieszaniny pirydyny z dwumetoksyetanem z taką prędkością, aby mieszanina reakcyjna posiadała jasno brunatne zabarwienie. Na zbyt szybkie dodawanie sodu wskazywało zciemnienie mieszaniny reakcyjnej do zabarwienia purpurowo-brunatnego. Dodawanie sodu kontynuowano około 2 godziny, a tem-

peraturę mieszaniny reakcyjnej utrzymywano prawie stałą -45°C przez odparowywanie części ciekłego amoniaku.

Następnie pozostawiono mieszaninę, aby ogrzała się do temperatury otoczenia i usunięto przez odparowanie większość amoniaku. Pozostałość stanowiła białosłomkowa warstwa organiczna, z której częściowo osadzał się kłaczkowaty jasnobrunatny osad. Dodano 50 ml wody ochładzając reaktor z zewnątrz, przy czym skoagulował się osad, który odsączono i przemyto niewielką ilością 1,2-dwumetoksyetanu.

Analiza chromatograficzna przesączu wykazała 40% konwersji pirydyny w 4,4'-dwupirydyli i 69,4% teoretycznej wydajności 4,4'-dwupirydyli w stosunku do ilości zużytej pirydyny.

Produkt wyosobniono przez oziębienie warstwy organicznej do temperatury -70°C , w której w ciągu kilku godzin wytrącały się białe kryształy. Kryształy te odsączono w temperaturze -70°C i wysuszono w temperaturze 100°C do stałej wagi (stadium 1). Temperatura topnienia kryształów wynosiła $68-69^{\circ}\text{C}$ przed wysuszeniem i $110-114^{\circ}\text{C}$ po wysuszeniu (czysty wódzian 4,4'-dwupirydyli topnieje w temperaturze 72°C , a w postaci bezwodnej w temperaturze 114°C). Następnie przesącz destylowano pod ciśnieniem atmosferycznym, a potem pod zmniejszonym ciśnieniem (około 20 mm, przy czym temperatura wrzenia nie przekraczała 130°C) i jasnożółtą oleistą pozostałość, zstającą się po ochłodzeniu, rozpuszczono w gorącej wodzie i po ochłodzeniu otrzymano długie białe w postaci igieł kryształy o temperaturze topnienia $106-110^{\circ}\text{C}$, po wysuszeniu w temperaturze 100°C (stadium 2).

Z warstwy organicznej, w której stwierdzono analitycznie zawartość 2,75 części 4,4'-dwupirydyli uzyskano 2,1 części produktu stałego w stadium I, 0,43 części produktu stałego w stadium II i 0,2 części wodnego przesączu w stadium II, co stanowi razem 2,74 części.

Ani w produkcie ani w przesączu nie stwierdzono obecności żadnych innych izomerów 4,4'-dwupirydyli, a chromatografia gaz — ciecz wykazała 95—100% czystość produktu.

Przykład VIII. Do mieszaniny pirydyny i rozpuszczalnika dodano roztwór sodu w ciekłym amoniaku w sposób podany w przykładzie I, przepuszczając przez stałe mieszaną mieszaninę strumień gazu utleniającego.

Stosowane substancje, ich ilość oraz ilość uzyskanego 4,4'-dwupirydyli podaje następująca tabela. Jako gaz utleniający stosowano powietrze lub mieszaninę powietrza z dodatkiem tlenu.

Rozpuszczalnik	Stosunek molek sodu i pi- rydyny	Stosunek ilości rozpusz- czalnika do ilości pirydyny	% za- wartość roz- pusz- czalni- ka do ilości pirydy- ny	Temperatura reakcji w °C	% wydajność 4,4'-dwu- pirydyli w stosunku do ilości		
					zużytej pirydy- ny	wprowa- dzonej pirydy- ny	sodu
1,2-dwumetoksyetan	2 : 1	8 : 1	10	-35 do -25	60	26	13
	2 : 1	10 : 1	20	-30 do -10	81	45	22,5
Bis-(2-metoksyetylo)- eter	2 : 1	10 : 1	20	-30 do -11	84	34	17
	2 : 1	10 : 1	20	-30 do -20	92	52	26
	1 : 1	10 : 1	33,3	-30 do -25	95	15	15
	1 : 1	10 : 1	40	-30 do -20	103	19	19
	2 : 1	10 : 1	40	-30 do -10	96	32	16
Eter metylowy alkoholu czterowodoro- furfurylowego	2 : 1	10 : 1	20	-30 do -20	67	20	10
	2 : 1	10 : 1	20	-30 do -10	81	19,4	10
	2 : 1	10 : 1	40	-30 do -10	87	17	8,5

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania dwupirydyli przez reakcję
metal z pirydyną i utlenienie wytworzonego pro-

duktu reakcji, **znamienny tym**, że w celu utwo-
rzenia produktu reakcji metalu z pirydyną, stosu-
je się metal rozpuszczony w bezwodnym środowi-
sku ciekłym zawierającym amoniak.

