



C04d-31/20

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 42386

Kl. 12 q, 1/01

Stanisław Chrzczonowicz

Łódź, Polska

Jan Michalski

Łódź, Polska

Kazimierz Studniarski

Łódź, Polska

Henryk Zajac

Łódź, Polska

Sposób otrzymywania 2-winylopirydyny i jej pochodnych metylowych

Patent trwa od dnia 26 czerwca 1958 r.

Winylopirydyny, których otrzymywanie jest przedmiotem niniejszego wynalazku, są podstawowymi substratami do produkcji poli (2-winylopirydyny), poli (6-metylo-2-winylopirydyny) i poli (4-metylo-2-winylopirydyny).

Jako surowce do syntezy winylopirydyn służą odpowiednie zasady pirydynowe to jest 2-pikolina, 2-6 lutydyna i 2,4-lutydyna. Kondensowane z formaldehydem dają odpowiednie alkohole: 2-(β -hydroksyetylo) pirydynę, 6-metylo-2-(β -hydroksyetylo) pirydynę i 4-metylo-2-(β -hydroksyetylo) pirydynę. Alkohole te pod wpływem substancji odwadniających tracą cząsteczkę wody tworząc 2-winylopirydynę lub jej pochodne metylowe.

W znanych dotychczas sposobach kondensacji jako surowiec formaldehydowy stosuje się formalinę lub paraformaldehyd.

Kondensacja z formaliną prowadzi do wydajności wahających się w granicach 10—40%, proces jest pracochłonny i trwa 10—40 godzin, przy

tym ubocznie powstają znaczne ilości żywicy, co wpływa ujemnie na wydajność reakcji i możliwość regeneracji nieprzereagowanych zasad pirydynowych. Kondensacja z paraformaldehydem zachodzi z nieco wyższymi wydajnościami i w nieco krótszym czasie lecz jest kosztowna.

Sposobem według wynalazku można otrzymać winylopirydyny z wydajnościami znacznie wyższymi od dotychczasowych, uwzględniając, że nieprzereagowane zasady pirydynowe mogą być zregenerowane w 90% i użyte ponownie jako surowce wyjściowe do następnych kondensacji. Sposób według wynalazku polega na tym, że odpowiednią zasadę pirydynową np. 2-pikolinę, 2,6-lutydynę lub 2,4-lutydynę kondensuje się z formaldehydem lub paraformaldehydem z dodatkiem nadsiarczanu potasowego, sodowego lub amonowego w ilości 1—2% w stosunku do zasady pirydynowej. Proces prowadzi się w temperaturze od 180° do 250°C w ciągu 1/2—1 godz. W celu zapobieżenia polimeryzacji odpowiedniej

winylopirydyny zachodzącej już na początku procesu, stosuje się inhibitory procesów polimeryzacji monomerów winylowych np. hydrochinon, trójnitrobenzen itd. w ilości 0,05 — 0,5% w stosunku do zasady pirydynowej.

Otrzymane po kondensacji produkty rozfrakcjonowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem na frakcję zawierającą wodę i nieprzereagowaną zasadę pirydynową, frakcję zawierającą mieszaninę zasady pirydynowej, winylopirydyny i alkoholu oraz frakcję zawierającą alkohol pirydyłowy. Frakcje zbiera się w temperaturach wrzenia odpowiednich składników w granicach 2 — 3°C.

Z frakcji pierwszej wydziela się zasadę pirydynową przez wysolenie nasyconym roztworem chlorku sodowego i zawraca ją ponownie do procesu kondensacji.

Z frakcji drugiej wyodrębnia się zasadę pirydynową, winylopirydynę i alkohol pirydyłowy, frakcjonując produkty pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturach wrzenia odpowiednich składników w granicach 3 — 5°C.

Alkohol pirydyłowy z frakcji trzeciej łącznie z alkoholem pirydyłowym uzyskanym z destylacji frakcji drugiej oczyszcza się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Z czystego alkoholu pirydyłowego otrzymuje się winylopirydynę ogrzewając go ze stałym ługiem potasowym (0,2 — 0,4 mola KOH na 1 mol alkoholu) z dodatkiem inhibitora procesu polimeryzacji monomerów winylowych np. hydrochinonu, trójnitrobenzenu użytych w ilości 0,05 — 1% w stosunku do alkoholu pirydyłowego.

Przykład I. 744 g (8 moli) 2-pikoliny, 670 g 36%-ej formaliny (8 moli formaldehydu), 8 g nadsiarczanu potasowego, 2 g hydrochinonu i 0,3 g trójnitrobenzenu wprowadza się do autoklawu i ogrzewa w możliwie krótkim czasie do temperatury 220°C, a następnie zawartość autoklawu szybko schładza się do temperatury 95—100°C. Czas trwania reakcji wynosi 35 — 45 minut. Otrzymane produkty kondensacji destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując 431 g frakcji I-szej wrzącej w temperaturze 25—40°C/15 mm Hg, 166 g frakcji II-ej wrzącej w temperaturze 40—110°C/15 mm Hg oraz 440 g frakcji III-ej wrzącej w temperaturze 110—150°C/15 mm Hg. Z frakcji pierwszej otrzymuje się po wysoleniu z roztworu wodnego nasyconym roztworem chlorku sodowego 196 g nieprzereagowanej 2-pikoliny.

Frakcję drugą destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując 75 g nieprzereagowanej 2-pikoliny o temperaturze wrzenia 30—55°C/18

mm Hg, 57 g 2-winylopirydyny o temperaturze wrzenia 55—60°C/18 mm Hg, oraz 13 g 2-(β-hydroksyetylo) pirydyny o temperaturze wrzenia 110—115°C/18 mm Hg.

Alkohol w ilości 13 g z frakcji drugiej łączy się z frakcją trzecią i całość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując 442 g 2-(β-hydroksyetylo) pirydyny o temperaturze wrzenia 110—113°C/12 mm Hg. 442 g 2-(β-hydroksyetylo) pirydyny, 50 g wodorotlenku potasowego i 5 g hydrochinonu umieszcza się w aparaturze do destylacji próżniowej i ogrzewa zawartość kolby do temperatury 130°C. Do odbierałnika destyluje mieszanina winylopirydyny i wody. Z chwilą, gdy szybkość destylacji zaczyna maleć podnosi się stopniowo temperaturę łąźni do 190°C. Do otrzymanego destylatu dodaje się 0,4 g hydrochinonu, 50 g granulowanego wodorotlenku potasowego i pozostawia na 2 godziny. Następnie po oddzieleniu od wodorotlenku potasowego, produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając 355 g 2-winylopirydyny o temperaturze wrzenia 60—61°C/20 mm Hg, co stanowi 81% wydajności teoretycznej liczonej w stosunku do 2-(β-hydroksyetylo) pirydyny, a 41,6% w stosunku do α-pikoliny.

Wliczając do ogólnie otrzymanej ilości 57 g 2-winylopirydyny zawartej w frakcji drugiej, oraz wydajności całego procesu przy zawracaniu zregenerowanej α-pikoliny do ponownej kondensacji z formaldehydem wydajność 2-winylopirydyny liczona w stosunku do α-pikoliny wynosi około 80% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 750 g (7 moli) 2,6-lutydyny, 586 g 36%-wej formaliny (8 moli formaldehydu), 7 g nadsiarczanu potasowego, 2 g hydrochinonu i 0,3 g trójnitrobenzenu wprowadza się do autoklawu i ogrzewa możliwie szybko do temperatury 210°C, a następnie szybko schładza do temperatury 95—100°C. Czas trwania reakcji wynosi 1 godz. Otrzymane produkty kondensacji destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując 385 g frakcji pierwszej wrzącej w temperaturze 20—50°C/14 mm Hg, 193 g frakcji drugiej wrzącej w temperaturze 50—100°C/14 mm Hg, 418 g frakcji trzeciej wrzącej w temperaturze 100—150°C/14 mm Hg.

Z frakcji pierwszej otrzymuje się po wysoleniu z roztworu wodnego 180 g nieprzereagowanej 2,6-lutydyny.

Frakcję drugą destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując 93 g nieprzereagowanej 2,6-lutydyny o temperaturze wrzenia 44°C/18 mm Hg, 83 g 6-metylo-2-winylopirydyny o tempe-

raturze wrzenia 65—67°C/13 mm Hg oraz 13,5 g 6-metylo-2-(β-hydroksyetylo) pirydyny o temperaturze wrzenia 94—99°C/2 mm Hg.

Alkohol w ilości 13,5 g z frakcji drugiej łączy się z frakcją trzecią i całość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 484 g 6-metylo-2-(β-hydroksyetylo) pirydyny o temperaturze wrzenia 94—99°C/2 mm Hg. 484 g 6-metylo-2-(β-hydroksyetylo) pirydyny, 40 g wodorotlenku potasowego i 4 g hydrochinonu umieszcza się w aparaturze do destylacji próżniowej i ogrzewa do temperatury 120°C. Do odbieralnika destyluje mieszanina winylopirydyny i wody w granicach temperatur 50—82°C/2 mm Hg. Gdy szybkość destylacji zaczyna maleć podnosi się stopniowo temperaturę łaźni do 200°C. Do otrzymanego destylatu dodaje się 4 g hydrochinonu, 40 g granulowanego wodorotlenku potasowego i pozostawia na 12 godzin. Następnie odwodnioną winylopirydynę destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem odbierając 450 g 6-metylo-2-winylopirydyny o temperaturze wrzenia 72—74°C/18 mm Hg, co stanowi 80,1% wydajności teoretycznej, liczonej w stosunku do 6-metylo-2-(β-hydroksyetylo) pirydyny, a 40% w stosunku do 2,6-lutydyny.

Uwzględniając ilości 6-metylo-2-winylopirydyny (83 g) zawarte we frakcji drugiej oraz wydajność całego procesu przy zawracaniu zregenerowanej 2,6-lutydyny do ponownej kondensacji z formaldehydem, wydajność 6-metylo-2-winylopirydyny liczona w stosunku do 2,6-lutydyny wynosi około 75% wydajności teoretycznej.

Przykład III. 856 g (8 moli) 2,4-lutydyny, 238 g (9,6 mola) paraformaldehydu, 8 g nadsiarczanu potasowego, 1 g hydrochinonu i 10 ml wody wprowadza się do autoklawu, ogrzewa szybko do 200°C po czym schładza się do 80°C w ciągu 10 min. Czas trwania reakcji to jest czas potrzebny na ogrzanie mieszaniny powyżej 150°C wynosi 35 min. Otrzymane produkty kondensacji destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując 483 g frakcji pierwszej wrzącej w temperaturze 59—62°C/16 mm Hg, 154 g frakcji drugiej wrzącej w temperaturze 62—85°C/16 mm Hg, 397 g frakcji trzeciej wrzącej w temperaturze 85—187°C/16 mm Hg. Z frakcji pierwszej otrzymuje się po wysoleniu z roztworu wodnego 354 g nieprzereagowanej 2,4-lutydyny.

Frakcję drugą destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując 23 g 2,4-lutydyny o temperaturze wrzenia 59—62°C/16 mm Hg, 129 g 4-metylo-2-winylopirydyny o temperaturze wrzenia 76—79°C/15 mm Hg oraz 12 g 4-me-

tylo-2-(β-hydroksyetylo) pirydyny wrzącą w temperaturze 132—137°C/12 mm Hg.

Alkohol w ilości 12 g z frakcji drugiej łączy się z frakcją trzecią i całość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując 405 g 4-metylo-2-(β-hydroksyetylo) pirydyny o temperaturze wrzenia 134—137°C/12 mm Hg. 405 g 4-metylo-2-(β-hydroksyetylo) pirydyny, 35 g wodorotlenku potasowego granulowanego, 0,75 g hydrochinonu i 0,1 g trójnitrobenzenu umieszcza się w aparaturze do destylacji próżniowej i ogrzewa do temperatury 135°C, zbierając destylującą z wodą winylopirydynę. Do otrzymanego destylatu dodaje się 60 g stałego ługu potasowego i pozostawia na 12 godz. Następnie odwodnioną winylopirydynę destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając 368 g 4-metylo-2-winylopirydyny wrzącą w temperaturze 80—82°C/20 mm Hg, co stanowi 94% wydajności teoretycznej, liczonej w stosunku do 4-metylo-2-(β-hydroksyetylo) pirydyny, 47% w stosunku do 2,4-lutydyny.

Uwzględniając ilości 4-metylo-2-winylopirydyny (12 g) zawarte we frakcji drugiej, oraz wydajność całego procesu przy zawracaniu zregenerowanej 2,4-lutydyny do ponownej kondensacji z formaldehydem, wydajność 4-metylo-2-winylopirydyny liczona w stosunku do 2,4-lutydyny wynosi około 85% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania 2-winylopirydyny i jej pochodnych metylowych, przez kondensację odpowiednich zasad pirydynowych z formaldehydem, a następnie dehydratację otrzymanych alkoholi na winylopirydyny, znamienny tym, że proces kondensacji prowadzi się w obecności nadsiarczanu potasowego, sodowego lub amonowego oraz inhibitorów procesów polimeryzacji monomerów winylowych takich jak hydrochinon, trójnitrobenzen itd., przy czym uzyskane alkohole pirydytowe poddaje się dehydratacji w obecności takich samych inhibitorów użytych w ilości 0,05—1% w stosunku do alkoholu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że ilość stosowanych katalizatorów w procesie kondensacji wynosi 1 — 2% w stosunku do zasad pirydynowych, a ilość stosowanych inhibitorów wynosi 0,05 — 0,5% w stosunku do zasady pirydynowej.

Stanisław Chrzczonowicz
Jan Michalski
Kazimierz Studniarski
Henryk Zajac