

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

52038

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.III.1964 (P 104 019)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.VIII.1966

Kl. 12 p, 1/01

MKP C 07 d 31/40

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Państwa Polskiego

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Zdzisław Kulicki, mgr inż. Władysław Karmiński, Bernard Kajzerek

Właściciel patentu: Politechnika Śląska (Katedra Technologii Chemicznej Organicznej), Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania 2,2'-dwupirydyli, 2,2'-dwuchinolilu lub ich pochodnych

1

Znany sposób wytwarzania 2,2'-dwupirydyli lub 2,2'-dwuchinolilu polega na ogrzewaniu odpowiednich chlorowcopochodnych pirydyny lub chinoliny z proszkiem miedzi metalicznej. Przy zastosowaniu chlorowcopochodnych pirydyny lub chinoliny mających różne podstawniki nie reagujące z miedzią metaliczną uzyskuje się różne pochodne 2,2'-dwupirydyli lub 2,2'-dwuchinolilu. Jako środowisko reakcji stosuje się p-cymen lub dwufenyl. Prowadzenie reakcji nie jest proste ze względu na trudne jej zapoczątkowanie, a następnie gwałtowny przebieg.

Z reguły do rozpuszczalnika zawierającego miedź sproszkowaną dodaje się chlorowcopochodną mały porcjami w temperaturze około 200°C, przy stałym mieszaniu uważając na to, aby dodana porcja przereagowała przed dodaniem następnej, gdyż nagromadzenie chlorowcopochodnej w razie nagle przyspieszenia reakcji doprowadza do nadmiernego wzrostu temperatury i wyrzucenia masy reakcyjnej z reaktora.

Utworzony podczas reakcji kompleks produktu z miedzią nierozpuszczalny w rozpuszczalniku stanowiącym środowisko reakcji zbija się w twardą masę trudną do usunięcia z reaktora. Po wyjęciu spieczonych brył, które zawierają znaczną ilość pochłoniętego rozpuszczalnika poddaje się je rozdrobnieniu, a następnie zadaje ługiem w celu rozłożenia kompleksu i uwolnienia produktu, po czym poddaje destylacji z parą wodną. Otrzymuje się

2

destylat zawierający produkt rozdzielony między warstwę wodną i warstwę rozpuszczalnika. Z warstwy rozpuszczalnikowej ekstrahuje się produkt kwasem, a z warstwy wodnej benzenem.

Wynalazek polega na zastosowaniu jako środowiska reakcji takiego rozpuszczalnika, w którym przebieg reakcji jest łagodny, nie ma początkowych zahamowań, a produkt reakcji wytrąca się w postaci proszku, a nie zbitej chłonnej masy. Tym rozpuszczalnikiem specjalnie nadającym się do prowadzenia tego procesu jest dwumetyloformamid lub dwumetyloacetamid lub ich mieszanina. Łagodny przebieg reakcji zapewnia większą wydajność i większą czystość produktu, przy czym okazało się możliwe zmniejszenie nadmiaru miedzi, który wynosi około 2,5 mola przy znanym sposobie, do 1—1,5 mola Cu na 1 mol chlorowcopochodnej pirydyny lub chinoliny.

Kompleks z miedzią wytrąca się w postaci proszku, z którego można rozpuszczalnik całkowicie usunąć przez odsączenie lub odwirowanie, a następnie wymycie wodą. Wobec tego po rozłożeniu kompleksu ługiem i przeprowadzeniu destylacji z parą wodną, otrzymuje się jedynie wodną fazę destylatu.

Według wynalazku do rozpuszczalnika, którym może być dwumetyloformamid lub dwumetyloacetamid lub ich mieszanina w dowolnym stosunku, wprowadza się proszek miedziowy elektrolityczny w ilości 1—1,5 mola na 1 mol chlorowcopirydyny

3

lub chlorowcochinoliny. Podczas mieszania ogrzewa się mieszaninę do temperatury wrzenia i wkrapla się chlorowcopirydynę lub chlorowcochinolinę, po czym mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze wrzenia podczas mieszania w ciągu około 1,5—2 godzin. Po ochłodzeniu odsącza się osad mający postać proszku i przemywa go wodą w celu usunięcia rozpuszczalnika.

Następnie osad zadaje się stężonym ługiem sodowym w celu rozłożenia kompleksu i destyluje z parą wodną. Z destylatu wodnego otrzymuje się większość produktu w postaci krystalicznej. W celu uzyskania reszty produktu roztwory wodne ekstrahuje się organicznym rozpuszczalnikiem np. benzenem. Otrzymany produkt praktycznie nie zawiera zanieczyszczeń, jednakże w celu uzyskania czystości wymaganej od odczynników analitycznych, poddaje się go jeszcze dodatkowej krystalizacji z organicznego rozpuszczalnika np. eteru naftowego. Wydajność w zależności od otrzymywanego związku waha się w granicach 70—90% wydajności teoretycznej.

Przykład. Do trójszyjnej kolby o pojemności 1500 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną, wprowadzono 700 ml dwumetyloformamidu i 192 g (3 mole) proszku miedziowego. Kolbę umieszczono w łaźni olejowej i ogrzewano do temperatury wrzenia dwumetyloformamidu. Następnie wkraplano w ciągu 20 minut 316 g (2 mole) 2-bromopirydyny. Po wkropleniu całej ilości 2-bromopiry-

4

dyny, zawartość kolby ogrzewano w ciągu 100 minut w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Następnie produkt reakcji ochłodzono do temperatury pokojowej, a uzyskany osad odsączono od cieczy. Z przesączu oddestylowano rozpuszczalnik, a pozostałość rozcieńczono wodą. Wypadł osad kompleksu dwupirydyli z miedzią, który odsączono i połączono z osadem uzyskanym przez odsączenie produktu reakcji. Połączone osady przemyto wodą, zadano stężonym roztworem wodorotlenku sodowego, po czym poddano destylacji z parą wodną. Z wodnego destylatu wykrystalizował 2,2'-dwupirydyli w postaci bezbarwnych kryształów. Z warstwy wodnej po odsączeniu kryształów wydobyto dalszą ilość 2,2'-dwupirydyli przez ekstrakcję benzenem. Surowy produkt przekrystalizowano z eteru naftowego i uzyskano czysty preparat o temperaturze topnienia 71—72°C, w ilości około 135 g, to jest 86% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 2,2'-dwupirydyli, 2,2'-dwuchinolilu lub ich pochodnych na drodze reakcji chlorowcopochodnych pirydyny lub chinoliny z miedzią w postaci proszku w środowisku rozpuszczalnika organicznego w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się dwumetyloformamid i dwumetyloacetamid lub ich mieszaninę, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej.