



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14. III. 1963 (P 101 005)

Pierwszeństwo: 14. III. 1962 Wielka
Brytania

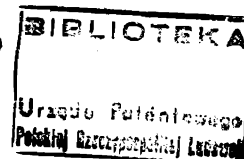
Opublikowano: 3. I. 1966

Kl. 12 p, 1/01

MKP C 07 d

31/40

UKD



Współtwórcy wynalazku: Frank Raymond Bradbury, Alastair Campbell

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

Sposób wytwarzania dwupirydyli

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania dwupirydyli. Wiadomo, że dwupirydydyle wytwarza się przez utlenianie produktów reakcji metalu z pirydyną na przykład sodu z pirydyną działając tlenem lub mieszaniną tlenu z obojętnym gazem, bądź też działając chlorem.

W opisie patentowym nr 49360 opisano warunki otrzymywania dwupirydyli, a zwłaszcza izomeru 4,4' przez utlenianie produktu otrzymanego z reakcji sodu z pirydyną. Wiadomo jest także z opisów patentowych nr 49425 i nr 49389, że dwupirydydyle można wytwarzać przez utlenianie produktów reakcji magnezu z pirydyną oraz glinu z pirydyną.

Te znane sposoby wymagają długiego czasu utleniania i z tego względu są niezbyt dogodne.

Stwierdzono, że można uzyskiwać dwupirydydyle, przy czym unika się długotrwałego procesu utleniania, przy zastosowaniu konwencjonalnych środków utleniających, jeżeli produkt reakcji metalu z pirydyną ogrzany do wysokiej temperatury w obecności pirydyny traktuje się wodą, przy czym proces prowadzi się w atmosferze beztlenowej.

Znane jest traktowanie produktu reakcji sodu z pirydyną wilgotnym eterem (Emmert: Ber. 1917, 50, 31). Produkt ten poddawany temu traktowaniu otrzymano przez reakcję sodu z nadmiarem pirydyny i następnie usunięcie nadmiaru pirydyny (obie te operacje przeprowadza się zasadniczo

2

w temperaturze pokojowej), po czym utworzony produkt reakcji poddawano ogrzewaniu pod zmniejszonym ciśnieniem, w celu przeprowadzenia go w końcowy produkt reakcji. Przy takim sposobie postępowania otrzymuje się jednak czterowodorodwupirydydyl, a nie dwupirydydyl.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dwupirydyli, przez traktowanie wodą produktu reakcji metalu z pirydyną, ogrzanego do 5 10 wysokiej temperatury w obecności pirydyny.

Temperatura, do której ogrzewa się mieszaninę pirydyny i produktu reakcji metalu z pirydyną przed dodaniem wody, powinna wynosić przynajmniej 70°C. Górna granica określona jest 15 20 zwykle przez temperaturę wrzenia mieszaniny, która jednak może być podwyższona przez ogrzewanie pod ciśnieniem lub przez dodanie wysokowrzących rozcieńczalników. W przypadku bardzo reaktywnego metalu takiego jak sód, który może 25 30 reagować z pirydyną w niższej temperaturze, powinno się w razie potrzeby zastosować ogrzewanie, w celu odpowiedniego podniesienia temperatury mieszaniny. Ogrzewanie to może odbywać się w czasie lub po zakończeniu reakcji sodu z pirydyną. W przypadku mniej reaktywnych metali, takich jak glin lub magnez, osiąga się zwykle wymaganą temperaturę w stadium reakcji metalu z pirydyną. Okres ogrzewania wynosi około 12 godzin. Pirydynę stosuje się korzystnie w ilości 5 moli na 1 mol metalu co bardziej

szczegółowo podane jest w opisach patentowych nr 49360, nr 49425 i nr 49389.

Wolną pirydynę stanowi nadmiar pirydyny użytej do wytworzenia produktu reakcji metalu z pirydyną.

Korzystnie jest zastosować jako produkt wyjściowy pirydynę, lecz można również stosować jakąkolwiek jej pochodną, reagującą z danym metalem; na przykład alkilopirydynę. Na ogół jednak alkilopirydyny są w tym procesie mniej reaktywne niż pirydyna.

W szczególności produktem wyjściowym w wytwarzaniu dwupirydyli może być produkt otrzymany przez reakcję sodu z pirydyną, magnezu z pirydyną lub glinu z pirydyną, chociaż mogą być również zastosowane produkty reakcji innych metali reagujących z pirydyną, na przykład innych metali alkalicznych. Produkty te można wytwarzać przez reakcję metalu z pirydyną podczas ogrzewania ewentualnie w obecności rozcieńczalnika, którym może być nadmiar pirydyny albo węglowodór, zwłaszcza frakcje nafty i alkilowe pochodne benzenu, jak trójmetylobenzen, o czym obszerniej jest podane w polskich opisach patentowych nr 49360, nr 49425 i nr 49389. Metalami stosowanymi do tego celu mogą być same metale lub ich stopy.

Zdarza się, że reakcja magnezu z pirydyną wolno zapoczątkowuje się. W celu przyspieszenia zapoczątkowania reakcji dodaje się niewielkie ilości inicjatora, szczególnie substancji, która zdolna jest pobudzić tworzenie się wolnych rodników w mieszaninie na przykład sodu, potasu, bromu lub jodu. Podobnie reakcję glinu z pirydyną można zapoczątkować związkiem, który zdolny jest rozerwać warstwę tlenku na powierzchni metalu, np. związkiem rtęciowym, szczególnie chlorkiem rtęciowym, również w połączeniu z inicjatorem, zdolnym do wytwarzania wolnych rodników w mieszaninie.

Korzystniej jest przeprowadzać sposób według wynalazku stosując produkt reakcji metalu z pirydyną, z którego nie usunięto nadmiaru użytej pirydyny przed dodawaniem wody. W ten sposób unika się wyosobnienia produktu reakcji metalu z pirydyną. Uniknięcie wyosobnienia jest szczególnie ważne ze względów bezpieczeństwa, w przypadku produktów reakcji sodu z pirydyną, eksplodujących gwałtownie przy zetknięciu się z powietrzem.

Dodawanie wody do produktu reakcji metalu z pirydyną dokonuje się najkorzystniej w podwyższonej temperaturze przynajmniej 40°C, a najlepiej 80° — 120°C.

Górna granica określona jest zwykle przez temperaturę wrzenia mieszaniny reakcyjnej, którą może być wyższa nawet od 120°C, na przykład przez dodanie wysokowrzących rozcieńczalników takich jak dwumetyloanilina lub przez zastosowanie zwiększonego ciśnienia, jednakże zwykle nie daje to żadnych dodatkowych korzyści.

W temperaturze poniżej 40°C mieszanina reakcyjna staje się na ogół gęsta i grudkowata, co powoduje trudności w przeprowadzeniu reakcji do końca.

Traktowanie produktu reakcji metalu z pirydyną wodą można prowadzić po prostu przez zmieszanie w pożądanej podwyższonej temperaturze, albo też, produkt reakcji metalu z pirydyną

można zmieszać z wodą w niższej temperaturze, i następnie lub równocześnie ogrzewa się mieszaninę reakcji do pożądanej podwyższonej temperatury. Ogrzewanie można przeprowadzić w następnej operacji np. podczas destylacji niekonięcznie podczas stadium traktowania wodą, chociaż energicznie zachodząca reakcja podczas traktowania wodą stanowi dogodny źródło ciepła.

Korzystnie proces prowadzi się przez dodawanie do produktu reakcji metalu z pirydyną powoli zimnej wody podczas mieszania z taką prędkością, ażeby mieszaninę reakcyjną utrzymywać w pożądanej temperaturze bez przegrzewania. W razie potrzeby dla uniknięcia przegrzewania należy zastosować chłodzenie.

Produkt reakcji metalu z pirydyną lub mieszaninę tego produktu i nadmiaru pirydyny, można przed traktowaniem wodą rozcieńczyć rozcieńczalnikami na przykład węglowodorem zwłaszcza frakcją nafty i alkilowymi pochodnymi benzenu takimi jak np. trójmetylobenzen.

Ilość stosowanej wody powinna wynosić przynajmniej 1 mol, najkorzystniej 1,75—2,5 mola na każdy równoważnik metalu zawartego w produkcie reakcji metalu z pirydyną. Ilość ta może być większa lecz nadmierne rozcieńczenie może utrudnić wyosobnianie produktu. Zastosowanie mniejszych ilości wody prowadzi do niecałkowitego zachodzenia reakcji i mieszanina reakcyjna jest gęstsza i trudniejsza do obróbki.

W przypadku traktowania wodą produktu reakcji sodu z pirydyną, szczególnie korzystne jest stosowanie wody w ilości 2,2 mola na równoważnik użytego sodu. Przy takiej ilości wody wytworzony podczas dodawania wody wodorotlenek sodowy przechodzi do fazy wodnej, zaś w fazie organicznej zasadniczo bezwodnej pozostaje mieszanina dwupirydyli i nadmiar pirydyny. Przy mniejszej ilości wody wodorotlenek sodowy wydziela się w postaci stałej, a jeżeli stosuje się większą ilość wody, w fazie organicznej pozostaje więcej wody. Prowadzenie procesu w taki sposób jest szczególnie korzystne, ponieważ umożliwia usuwanie wodorotlenku sodowego bez trudności, eliminując konieczność prowadzenia dodatkowych operacji takich jak wytrącanie i sączenie, oraz suszenie przed dalszym traktowaniem surowej mieszaniny dwupirydyli z pirydyną, na przykład przez destylację. W tym przypadku, mieszaninę otrzymaną przez traktowanie wodą produktu reakcji metalu z pirydyną utrzymuje się korzystnie w temperaturze powyżej 80°C lecz poniżej jej temperatury wrzenia, najkorzystniej w temperaturze około 100°C, a następnie pozostawia do rozwarstwiania się dwu faz ciekłych po czym oddziela się i usuwa warstwę wodną zawierającą wodorotlenek sodowy. Jak zaznaczono, korzystnie jest utrzymywać mieszaninę w stanie gorącym, aby zmniejszyć możliwość zestalania się wodorotlenku sodowego.

Otrzymana w ten sposób faza organiczna zawiera zaledwie 0,1 — 0,2% wagowych wody.

W celu usunięcia powietrza lub tlenu z naczynia, w którym prowadzi się proces, przepuszcza się strumień azotu. Korzystne jest również powolne przepuszczanie strumienia azotu przez naczynie podczas dodawania wody. Całkowite wykluczenie powietrza lub tlenu, nie jest konieczne, gdy obecność jego niewielkich śladów w azocie lub w wodzie nie jest szkodliwa. Reakcja przebiega szybko i zwykle kończy się w ciągu 1 godziny.

Wynoszenie dwupirydyli prowadzi się znany sposóbem, np. przez destylację frakcyjną i/lub/ przez krystalizację produktu. Szczególnie korzystny sposób polega na tym, że surowy produkt zawierający dwupirydyłę najpierw rozpuszcza się w roztworze wodnym kwasu i usuwa nierozpuszczalne substancje, a otrzymany roztwór zobojętnia się i ekstrahuje za pomocą nie mieszającego się z wodą rozpuszczalnika organicznego, korzystnie w podwyższonej temperaturze. Z otrzymanego roztworu w rozpuszczalniku organicznym dwupirydyłę wyosobnia się przez odparowanie rozpuszczalnika. 4,4'-dwupirydydyl można wyosobnić w znany już sposób w postaci hydratu, np. przez dodanie wody do zimnego roztworu mieszaniny dwupirydyli w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku organicznym.

Sposób według wynalazku upraszcza wytwarzanie dwupirydyli w porównaniu ze znanymi sposobami. Ponadto, unika się wielu niegodności związanych z poprzednimi sposobami, w szczególności konieczności stosowania długiego stadium utleniania, niebezpieczeństwa utworzenia się eksplodujących mieszanin pirydyny z tlenem, strat pirydyny i produktów, powodowanych przez porywanie ze strumieniem gazowego czynnika utleniającego. Poza tym unika się tworzenia produktów ubocznych.

Surowa mieszanina dwupirydyli wytworzona sposobem według wynalazku zawiera w niektórych przypadkach większą ilość 4,4'-izomeru od ilości tego izomeru w surowych dwupirydydach otrzymanych konwencjonalnym sposobem przez utlenianie.

Wynalazek wyjaśniają bliżej bez ograniczenia jego zakresu następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. Sód (46 części, 2 równoważniki) w postaci zawiesiny w trójmetylobenzenie (92 części) dodawano w ciągu 45 minut do pirydyny (632 części, 8 moli) podczas mieszania w atmosferze azotu, ochładzając dla utrzymania temperatury 90°C. Po zakończeniu dodawania sodu, utrzymywano mieszaninę w temperaturze 90°C w ciągu 15 minut kontynuując mieszanie, a następnie dodawano w sposób ciągły wodę (80 części, 2,2 moli na równoważnik sodu), przy czym początkową wysoką temperaturę reakcji obniżano przez ochłodzenie tak, aby temperatura mieszaniny utrzymywała się w granicach 85° — 90°C. Wodę wprowadzano w ciągu 15 minut, po czym mieszano przez dalszych 15 minut. Podczas do-

dawania wody zabarwienie produktu reakcji zmieniło się z czarnego na brązowe. Następnie produkt ogrzano do temperatury 100°C i nie mieszając utrzymywano w tej temperaturze 1 godzinę, po czym oddzielono górną warstwę organiczną (740 części) od dolnej warstwy wodnej (125 części). Po oddzieleniu warstw w górnej warstwie organicznej pozostało mniej niż 1 część z 80 części wodorotlenku sodowego wytworzonego podczas reakcji zaś w dolnej wodnej warstwie pozostało mniej niż 1 część pirydyny.

Fazę organiczną poddano frakcjonowanej destylacji i odzyskano pirydynę (476 części) oraz mieszaninę składającą się z 2,2'-dwupirydydu (0,2 części), 2,4'-dwupirydydu (5 części) i 4,4'-dwupirydydu (49 części).

Przykład II. Powtórzono postępowanie według przykładu I, z tą różnicą, że reakcję sodu z pirydyną oraz traktowanie wodą prowadzono w temperaturze 100°C. Otrzymano pirydynę (471 części) oraz mieszaninę składającą się z 2,2'-dwupirydydu (0,2 części), 2,4'-dwupirydydu (4 części) i 4,4'-dwupirydydu (42 części).

Przykład III. Mieszaninę 12 części wiórków magnezowych z 395 częściami pirydyny ogrzewano do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną, przy czym reakcję zapoczątkowano przez dodanie 2 części 33%-owej zawiesiny sodu w trójmetylobenzenie i prowadzono w ciągu 2 godzin przepuszczając strumień azotu przez naczynie reakcyjne. Następnie podczas mieszania dodawano 35 części wody (2 mole na 1 równoważnik magnezu) w ciągu 15 minut, po czym otrzymaną mieszaninę mieszano 15 minut i poddano frakcjonowanej destylacji. Odzyskano pirydynę (288 części) i otrzymano jako produkt reakcji mieszaninę składającą się z 2,2'-dwupirydydu (1 część) 2,4'-dwupirydydu (3 części) i 4,4'-dwupirydydu (41 części). Ilość utworzonego 4,4'-dwupirydydu odpowiadała 38% ilości ustalonej teoretycznie na podstawie ilości użytej pirydyny.

Przykład IV. Mieszaninę 36,4 części wiórków magnezowych z 1264 częściami pirydyny ogrzewano do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną, po czym reakcję zapoczątkowano za pomocą 3 części 33%-owej zawiesiny sodu w trójmetylobenzenie i prowadzono w ciągu 6 godzin, przepuszczając strumień azotu przez naczynie reakcyjne. Następnie mieszając dodawano 120 części wody (2,2 mola na 1 równoważnik magnezu) w ciągu 30 minut, utrzymując temperaturę mieszaniny w granicach 105 — 110°C. Część produktu reakcji (połowę, czyli 710 części) poddano frakcjonowanej destylacji i otrzymano w ten sposób pirydynę (419 części) oraz mieszaninę składającą się z 2,2'-dwupirydydu (4 części), 2,4'-dwupirydydu (12 części) i 4,4'-dwupirydydu (63 części). Ilość uzyskanego 4,4'-dwupirydydu odpowiadała 30% ilości ustalonej teoretycznie na podstawie ilości zużytej pirydyny.

Przykład V. Mieszaninę 132-g suchej pirydyny (zawartość wody 0,01% oznaczono za pomocą metody Karla Fischera) z 4 g wiórków magnezowych ogrzano mieszając do temperatury wrzenia w atmosferze azotu i traktowano 2 ml 25%-owej

zawiesiny sodu w trójmetylobenzenie. Ogrzewanie kontynuowano w ciągu 1 godziny i 25 minut, a następnie mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury 80°C i dodawano 25 ml wody w ciągu 10 minut. Analiza produktu wykazała obecność 14,3 g 4,4'-dwupirydyli. Odzyskano również 100 g nieprzereagowanej pirydyny.

Przykład VI. Powtórzono postępowanie z przykładu V z tym, że do gorącej mieszaniny reakcyjnej dodano 200 ml suchego wolnego od tlenu trójmetylobenzenu (handlowa mieszanina izomerów), którą następnie ochłodzono mieszając, do temperatury otoczenia (około 20°C) i traktowano 25 ml wody. Stwierdzono, że ilość wytworzonego 4,4'-dwupirydyli wynosiła 14,6 g oraz odzyskano 100 g pirydyny w nieprzereagowanej postaci.

Przykład VII. Powtórzono postępowanie według przykładu V z tym, że po zakończeniu ogrzewania do wrzenia mieszaninę reakcyjną poddano destylacji przy zmniejszonym ciśnieniu w temperaturze do 80°C, w celu usunięcia nieprzereagowanej pirydyny, dodając jednocześnie suchy, wolny od tlenu trójmetylobenzen. Otrzymaną mieszaninę ochłodzono mieszając, do temperatury otoczenia i dodano 25 ml wody. Ilość wytworzonego 4,4'-dwupirydyli wynosiła 14,6 g oraz odzyskano 98 g nieprzereagowanej pirydyny.

Przykład VIII. Reakcję mieszaniny 10 g glinu w postaci proszku i 39 g suchej pirydyny zapoczątkowano przez dodanie 3 g chlorku rtęciowego i prowadzono w ciągu 3,75 godzin w temperaturze 116°C. Do otrzymanej mieszaniny dodano 25 g wody. Ilość wytworzonego 4,4'-dwupirydyli wynosiła 14,3 g (co odpowiada 16% wydajności ustalonej teoretycznie na podstawie ilości użytego glinu lub 17,4% na podstawie ilości użytej pirydyny).

Przykład IX. Reakcję mieszaniny glinu w postaci proszku (10 g) i suchej pirydyny (150 g) zapoczątkowano przez dodanie 3 g chlorku rtęciowego, a następnie 150 g N,N-dwumetyloaniliny i prowadzono w ciągu 3,75 godzin w temperaturze 116°C. Do mieszaniny dodano następnie 25 g wody. Ilość wytworzonego 4,4'-dwupirydyli wynosiła 1,7 g (2% wydajności w stosunku do ilości użytego glinu, a 7% na podstawie ilości użytej pirydyny).

Przykład X. Reakcję mieszaniny sproszkowanego glinu (10 g) suchej pirydyny (150 g) i N,N-dwumetyloaniliny (250 g) zapoczątkowano przez dodanie chlorku rtęciowego (3 g) i prowadzono w ciągu 3,75 godziny w temperaturze 116°C. Otrzymaną mieszaninę traktowano wodą (25 g). Ilość wytworzonego w ten sposób 4,4'-dwupirydyli wynosiła 2,9 g (odpowiadając 3% wydajności ustalonej teoretycznie na podstawie ilości glinu lub 5% na podstawie ilości użytej pirydyny).

Przykład XI. Zapoczątkowano reakcję mieszaniny glinu w postaci proszku (10 g) i suchej pirydyny (528 g) przez dodanie chlorku rtęciowego (3 g), a następnie sodu (2 g). Reakcję kontynuowano przez 2,5 godziny, po czym dodano wodę (15 g). Stwierdzono, że ilość wytworzonego w ten sposób 4,4'-dwupirydyli wynosiła 14,3 g, odpowiadając 16% ilości ustalonej teoretycznie na podstawie ilości glinu lub 18% na podstawie użytej pirydyny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwupirydyli, **znamienny tym**, że produkt uzyskany przez reakcję metalu z pirydyną ogrzewa się do temperatury co najmniej 70°C w obecności wolnej pirydyny, po czym traktuje się wodą, zasadniczo w atmosferze beztlenu, całość utrzymuje się w podwyższonej temperaturze, a ewentualnie następnie z warstwy organicznej wyosobnia się mieszaninę izomerycznych dwupirydyli w znany sposób, korzystnie przez frakcjonowaną destylację.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako produkt wyjściowy stosuje się produkt reakcji metalu z pirydyną wraz z nadmiarem pirydyny użytej do jego wytworzenia.
3. Sposób według zastrz. 1 — 2, **znamienny tym**, że traktowanie wodą prowadzi się w temperaturze powyżej 40°C, korzystnie w temperaturze 80° — 120°C.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, **znamienny tym**, że wodę stosuje się w ilości co najmniej 1 mola, korzystnie 1,75 — 2,5 mola na każdy równoważnik metalu w produkcie uzyskanym przez reakcję metalu z pirydyną.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, **znamienny tym**, że jako produkt wyjściowy stosuje się produkt reakcji magnezu i pirydyny.
6. Sposób według zastrz. 1 — 4, **znamienny tym**, że jako produkt wyjściowy stosuje się produkt reakcji glinu i pirydyny.
7. Sposób według zastrz. 1 — 4, **znamienny tym**, że jako produkt wyjściowy stosuje się produkt reakcji sodu i pirydyny.
8. Sposób według zastrz. 7, w przypadku stosowania produktu reakcji sodu z pirydyną, **znamienny tym**, że wodę stosuje się w ilości korzystnie 2,2 mola na każdy równoważnik sodu w produkcie reakcji sodu z pirydyną.
9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że ciekłą warstwę organiczną zawierającą dwupirydydyle oddziela się z mieszaniny reakcyjnej w temperaturze powyżej 80°C, korzystnie około 100°C.

