



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 22. V. 1962 (P 98 913)

Pierwszeństwo: 26. V. 1961 W. Brytania

Opublikowano: 5. IV. 1965

KI. 12p, 1/01

MKP C 07 d

UKD

31/40

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

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
100-001 1.001

Sposób wytwarzania dwupirydyli

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania dwupirydyli, zwłaszcza 4,4'-dwupirydyli.

Wiadomo, że dwupirydyli, a zwłaszcza 4,4'-dwupirydyli można otrzymywać przez utlenianie produktu otrzymanego w wyniku reakcji sodu i pirydyny. Wytwarzanie dwupirydyli tą drogą jest skomplikowane wskutek trudności występujących w prowadzeniu reakcji między sodem i pirydyną w sposób szybki i regulowany. Występuje przy tym ryzyko związane z możliwością wybuchu w stadium utleniania wskutek obecności nieprereagowanego sodu. Proponowano wprowadzenie reakcji sodu z pirydyną w temperaturze otoczenia na przykład przez pozostawienie mieszaniny sodu i suchej pirydyny przez długi okres czasu (częstokroć przez kilka dni) dopóki nie nastąpi reakcja. Uzyskany produkt reakcji przeprowadzano znanym sposobem w dwupirydyli przez utlenienie powietrzem, bądź bezpośrednio, bądź po okresie ogrzewania ze znacznym nadmiarem pirydyny. Proponowano też wprowadzenie do reakcji sodu z pirydyną w stosunkach takich, aby pirydyna występowała w znacznym nadmiarze, wynoszącym przynajmniej 100:1 (stosunek molarowy) w stosunku do metalicznego sodu. Częściej stosowany stosunek pirydyny do sodu wynosi nieco więcej niż dwa mole teoretycznie niezbędne na każdy mol metalicznego sodu. Przypuszczano, że ogrzewanie przez dłuższy czas produktu reakcji sodu i pirydyny przy znacznym nadmiarze

2

pirydyny wpłynie korzystnie na zwiększenie wydajności otrzymywanych w wyniku utlenienia tego produktu dwupirydyli, jednakże okazało się, że uzyskany produkt końcowy zawierał znaczne ilości izomeru 2,2'.

Znane procesy mają więc tę wadę, że otrzymuje się z małą wydajnością mieszaninę izomerów dwupirydyli, przy czym w mieszaninie tej znajdują się znaczne ilości izomerów 2,2' i 2,4' podczas gdy izomer 4,4' jest szczególnie wartościowym produktem pośrednim w wytwarzaniu środków chwastobójczych. Powstawanie innych izomerów wskutek tego powoduje stratę części kosztownych materiałów wyjściowych. Dlatego jest bardzo ważne, żeby wydajność dwupirydyli i zawartość w nich izomeru 4,4' można było zwiększyć tak bardzo, jak tylko to jest możliwe.

Stwierdzono, że stosunek 4,4' — izomeru do pozostałych izomerów dwupirydyli, otrzymanych przez utlenianie produktu utworzonego w wyniku reakcji sodu i pirydyny, zmienia się w zależności od warunków, w jakich prowadzi się reakcję sodu i pirydyny, zwłaszcza od temperatury początkowej tej reakcji. Stwierdzono również, że wyosobnienie produktów pochodzących ze stadium utleniania, zazwyczaj skomplikowane wskutek tworzenia się zawiesiny wodoroflenu sodowego w postaci koloidalnej, trudnoodszczalnej, można uprościć przez dodanie wody do mie-

szaniny produktów utleniania i ogrzewanie w ciągu krótkiego czasu.

Wynalazek polega na wytwarzaniu dwupirydyli przez traktowanie pirydyny sodem w temperaturze co najmniej 50°C następnie utlenianiu utworzonego produktu reakcji sodu i pirydyny i wyosobnieniu pożądanego izomeru lub mieszaniny izomerów dwupirydyli.

Proces prowadzi się w fazie ciekłej i stwierdzono, że najodpowiedniejsza temperatura traktowania pirydyny sodem wynosi $50-120^{\circ}\text{C}$, korzystnie $75-100^{\circ}\text{C}$.

Niżej podane przykłady wykazują, że ilość niepożądanych izomerów 2,4' i 2,2' spada, gdy temperaturę reakcji sodu z pirydyną obniży się z 115° do 80°C . Przy temperaturze 115°C stosunek ilości izomeru 4,4' do ilości innych izomerów w końcowym produkcie wynosi 1,6 do 1, a przy stosowaniu temperatury 90°C stosunek ten jest rzędu 14 do 1. Należy zaznaczyć, że jeżeli temperaturę zmniejszy się poniżej 50°C wydajność zarówno w stosunku do stosowanej ilości sodu jak i do pirydyny spada i wzrasta ilość niepożądanych produktów ubocznych.

Jasne jest więc, że bardzo ważne jest regulowanie temperatury reakcji sodu i pirydyny w podanym zakresie w celu otrzymania w końcowym produkcie wysokiej ilości 4,4'-dwupirydyli. Regulowanie temperatury wpływa również na wydajność produktu w stosunku do stosowanych reagentów. Wysoka temperatura to znaczy około temperatury wrzenia daje dobrą wydajność w stosunku do sodu, a temperatury w zakresie $50^{\circ}-80^{\circ}$ dają dobre wydajności w stosunku do pirydyny. Należy dobrać więc tak temperaturę, żeby otrzymać produkt zawierający znaczną ilość izomeru 4,4' — i dobrą wydajność w stosunku do ilości wyjściowych reagentów.

Na stosunek izomerów w produkcie końcowym wpływa w mniejszym stopniu okres czasu reakcji między sodem i pirydyną. Ten czynnik nie jest tak krytyczny jak regulowanie temperatury, lecz w pewnych warunkach współzależność czasu z temperaturą daje korzystne wyniki. Ważnym jest jednak kontynuowanie reakcji co najmniej aż do przereagowania całej ilości metalicznego sodu.

Korzystnie jest stosować sól w postaci zdyspergowanej. Można stosować sól w kawałkach zwłaszcza, gdy reakcję sodu z pirydyną prowadzi się w temperaturach wyższych od temperatury topnienia sodu (w przybliżeniu 98°C), lecz reakcja zachodzi bardzo gładko, gdy stosuje się sól w postaci tak bardzo zdyspergowanej jak tylko to jest w praktyce możliwe. Sól w postaci odpowiednio zdyspergowanej można otrzymać znanymi sposobami na przykład mechanicznie lub za pomocą ultradźwięków. Sól można zdyspergować w odpowiednim środowisku ciekłym, które może być dobrane tak, ażeby miało temperaturę wrzenia odpowiednią zarówno do wytwarzania dyspersji jak i w kolejnych operacjach. Odpowiednimi obojętnymi cieczami są ciekłe (lub

łatwo topniejące) węglowodory na przykład frakcje nafty i alkiłowane benzeny.

Pożądane jest przestrzeganie zwykłych ostrożności przy stosowaniu sodu, zwłaszcza całkowite wyeliminowanie wilgoci w czasie reakcji.

Jeżeli to jest pożądane, reakcję sodu z pirydyną można prowadzić w obecności obojętnego rozcieńczalnika, który może być stosowany również do wytwarzania dyspersji sodu, na przykład trójmetylobenzen.

Pirydyna stosowana w sposobie według wynalazku musi być wolna od wszelkich podstawników lub zanieczyszczeń, które mogą brać udział w obecności sodu w niepożądaną reakcję uboczną. Jeżeli to jest potrzebne, pirydynę można osuszyć przed zastosowaniem na przykład przez pozostawienie przez pewien czas ze stałym wodorotlenkiem sodowym lub przez destylację ze stałym wodorotlenkiem sodowym.

Stosunek ilości pirydyny i sodu w sposobie według wynalazku wynosi zwykle 4-10, korzystnie 4-6 moli pirydyny na atom sodu. Można stosować większe ilości pirydyny, lecz wówczas proces staje się nieekonomiczny. Mniejsze ilości powodują, że mieszanina reakcyjna jest zbyt gęsta.

Mechanizm reakcji w procesie według wynalazku jest niejasny. Szczególnie nie jest jasny mechanizm utleniania, tak, że określenie „utlenianie” stosuje się w sensie procesu, który powoduje usunięcie wodoru lub elektronów z produktu reakcji sodu z pirydyną. Utlenianie produktu sodu i pirydyny można przeprowadzać w znany sposób, na przykład za pomocą tlenu lub jego mieszaniny z obojętnym gazem jako rozcieńczalnikiem na przykład z azotem. Korzystnie prowadzi się to przez przepuszczanie tlenu na przykład w postaci powietrza lub innej mieszaniny tlenu i azotu przez mieszaninę reakcyjną, podczas energicznego mieszania za pomocą mechanicznego mieszadła, w celu spowodowania dokładnego zetknięcia się gazu z cieczą. Stwierdzono, że utlenianie można prowadzić stosując chloram lub w mieszaninie z obojętnym gazem jako rozcieńczalnikiem.

Podczas stadium utleniania wytwarza się wodorotlenek sodowy w postaci koloidalnej, nieprześcinalnej. Stwierdzono, że można tego uniknąć przez ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej po utlenieniu w obecności wody. Wytrąca się wodorotlenek sodowy w postaci odsączalnej. Wodę można dodawać przed lub po zakończeniu utleniania i ilość wody jaką się ma użyć, można ustalić za pomocą prostej próby. Jeżeli to jest pożądane można dodać trójmetylobenzen lub inne węglowodory jako rozcieńczalnik. Oddzielenie chlorku sodowego można ułatwić również przez dodanie wody w taki sam sposób, jak przy oddzielaniu wodorotlenku sodowego.

Izomer 4,4' — można oddzielić od pozostałych izomerów z produktu otrzymanego ze stadium utleniania w znany sposób, na przykład przez frakcjonowaną destylację lub krystalizację dwupirydyli lub ich chlorowodorków. Do niektórych celów jednakże wystarczy wyosobnić produkt,

otrzymany z utleniania, zawierający stosunkowo małe ilości 2,2' — i 2,4' — izomerów. Ten produkt składający się z mieszaniny izomerów może być korzystnie stosowany do wytwarzania herbicydów, na przykład przez traktowanie czynnikami czwartorzędowymi (na przykład chlorkiem metylu lub siarczanem dwumetylu).

Wynalazek wyjaśniają lecz nie ograniczają poniższe przykłady.

Przykład I. 23 części wagowe (1 mol) metalicznego sodu zadano 57 częściami wagowymi trójmetylobenzenu przy czym ogrzewano w atmosferze azotu w temperaturze 120–130°C podczas jednoczesnego energicznego mieszania aż do stopienia się sodu. Następnie zawieszinę pozostawiono w spokoju aż do oziębnienia się. Przy odpo-

wiednim mieszanemu otrzymuje się rozmiar cząstek odpowiadający 0,15 m²/g.

Zawieszinę sodu dodawano podczas mieszania do 316 części wagowych pirydyny (4 mole) w naczyniu reakcyjnym z taką szybkością, że ciepło reakcji utrzymywało temperaturę mieszaniny w 90–95°C. Reakcję do stadium utleniania prowadzono w atmosferze azotu. Zawartość naczynia utrzymywano w temperaturze 90°C w ciągu 2 godzin mieszając, po czym oziębiono do temperatury 70°C i utleniano przepuszczając strumień powietrza podczas energicznego mieszania i oziębnienia w celu usunięcia ciepła reakcji. Pod koniec reakcji potrzeba było doprowadzić ciepło, żeby utrzymać stałą temperaturę. W końcu utleniania co uwidoczniło się przez zniknięcie czarnego zabarwienia mieszaniny reakcyjnej składającej się z

Tablica

doświadczenie nr	Reakcja		Utlenianie		Analiza produktu %			ciężar/objętość		Stosunek izomerów dwupirydyłu			% wydajności 4,4'-dwupirydyłu	
	Czas godziny	Temp. °C	Temp. °C	Szybkość litr/g.	2,2'-dwupirydył	2,4'-dwupirydył	4,4'-dwupirydył	pirydyna	* sól	2,2'	2,4'	4,4'	w stosunku do sodu	w stosunku do pirydyny
1	2	115	60	20	1,2	5,4	9,0	47	5,4	0,22	1	1,7	49	29
2	4	115	80	20	1,2	4,4	8,7	48	4,5	0,27	1	2,0	57	29
3	2	100	80	20	0,2	2,9	8,3	56	5,4	0,07	1	2,9	46	37
4	2	100	60	10	0,2	1,9	8,2	62	5,3	0,11	1	4,3	46	49
5	4	115	60	10	1,1	5,8	10,2	46	5,2	0,19	1	1,8	38	31
6	2	115	80	10	1,0	4,3	9,1	46	5,1	0,23	1	2,1	53	28
7	4	100	80	10	0,2	2,8	8,2	58	5,3	0,07	1	2,9	46	39
8	4	100	60	20	0,3	3,2	9,4	57	5,2	0,09	1	2,9	54	44
9	3	107,5	70	15	0,4	3,7	8,3	56	5,0	0,11	1	2,2	49	36
10	2	115	60	10	1,1	5,2	9,4	53	5,1	0,21	1	1,8	54	37
11	3	87,5	59	12	nie ozn.	0,8	7,8	59	4,7	—	1	9,8	49	39
12	3	77,5	53,5	11	" "	0,5	7,0	62	5,4	—	1	14,0	38	41
13	3	67,5	48	9	" "	0,3	5,0	62	5,0	—	1	17,0	30	30
14	3	57,5	42,5	8	" "	0,4	4,5	69	5,3	—	1	11,3	25	45
15	4,5	112,5	65,5	16	1,0	4,0	9,0	44	5,7	0,25	1	2,3	46	28
16	5,25	115	63	16	nie ozn.	5,7	9,4	43	5,2	—	1	1,7	53	26
17	6	117,5	61	17	1,3	4,6	8,2	46	5,5	0,28	1	1,8	44	26
18	1	95	50	10	nie ozn.	1,6	7,5	59	5,6	—	1	4,7	40	39
19	1	105	50	5	" "	2,5	7,2	60	5,1	—	1	2,9	42	44
20	0,25	115	50	10	" "	2,4	5,9	60	5,2	—	1	2,5	33	31
21	1	90	45	5	" "	0,6	6,0	63	5,1	—	1	10,0	35	40
22	6	wrzenie	60	20	" "	5,1	9,4	42	5,3	—	1	1,8	51	26
23	1	70	45	20	" "	0,8	5,4	65	5,5	—	1	6,8	29	37
24	3	50	70	20	" "	1,6	3,6	65	6,7	—	1	2,2	17	27
25	4	60	60	30	" "	1,0	2,6	66	5,8	—	1	2,6	13	19
26	1,0	wrzenie	80	18	2,7	6,2	10,5	46	4,6	0,23	1	1,7	67	31
27	3,5	"	45	30	2,3	6,3	11,4	41	5,8	0,27	1	1,8	57	30
28	5,0	"	50	20	1,5	4,7	10,3	46	4,9	0,31	1	2,2	62	30

nie ozn. = nie oznaczony, to znaczy ilość poniżej doświadczonego błędu w zastosowanej metodzie analitycznej

* — sól, występuje w produkcie reakcji w postaci wodorotlenku sodowego

jącej się z sodu i pirydyny, dodano do miesza-
niny reakcyjnej około 5% w stosunku do jej cięż-
aru wody, a następnie 50% trójmetylobenzenu.
Zawartość kolby ogrzewano do temperatury 95°
w ciągu 15 minut, po czym oziębiono. Obecny
wodorotlenek sodowy został przeprowadzony
w łatwo odsączalną zawiesinę, którą odsączono
i przemyto trójmetylobenzenem. Przesącz desty-
lowano pod ciśnieniem atmosferycznym, w celu
usunięcia pirydyny, po czym frakcjonowano pod
ciśnieniem 15 mm Hg ażeby usunąć trójmetylo-
benzen i wreszcie destylowano dwupirydydyl pod
tym samym ciśnieniem. Otrzymano produkt w po-
staci bezbarwnego oleju, który szybko krystaliz-
ował w postaci białego produktu stałego, zawie-
rającego 80–90% 4,4'-dwupirydydylu.

Podana tablica przedstawia wyniki otrzymane
w 28 doświadczeniach przy zastosowaniu różnych
warunków reakcji. W każdym z tych doświadczeń
stosowano wyżej opisany sposób, stosując w przy-
bliżeniu 4 mole pirydyny na każdy atom sodu,
a zawiesina sodu zawierała w przybliżeniu 29%
wagowo metalicznego sodu.

Gdy reakcję sodu i pirydyny prowadzono w
temperaturze 28–32° C, reakcja była o wiele po-
wolniejsza i końcowa wydajność dwupirydydylu
znacznie mniejsza. Wydajność w stosunku do pi-
rydyny wynosiła 11,9%, a w stosunku do sodu
5,7% a mieszanina dwupirydydylu zawierała 79,3%
izomeru 4,4'.

Przykład II. Przykład ten wyjaśnia stadium
utleniania przy zastosowaniu chloru do procesu.

Produkt reakcji sodu i pirydyny otrzymany
według przykładu I przy zastosowaniu 23 części
wagowych (1 mol) metalicznego sodu i 316 części
wagowych pirydyny (4 mole) uzyskany w tempe-
raturze 60° C i traktowano chlorem w ilości rów-
noważnej ilości obecnego sodu, przez przepusz-
czanie gazu podczas energicznego mieszania
i oziębienie, w celu utrzymania temperatury na
wymaganym poziomie. Pod koniec reakcji czar-
ne zabarwienie pośredniego punktu znikło i za-
wartość kolby stanowiła brązową galaretowatą
masę. Dodano trójmetylobenzen w ilości odpo-
wiadającej 25% wagowym zawartości kolby i pro-
dukt ogrzewano do temperatury 130° C mieszając
w ciągu pół godziny. Następnie oziębiono i od-
sączono od wodorotlenku sodowego, a pozostałe
po odsączeniu ciasto przemyto trójmetylobenze-
nem.

Przesącz analizowano, całkowita wydajność dwu-
pirydydylu w stosunku do zużytej pirydyny wyno-
siła 84%, a wydajność 4,4' — dwupirydydylu —
49,5%.

Przykład III. Powtórzono proces według
przykładu I stosując do reakcji 23 części wago-
we sodu (1 mol) sodu metalicznego i 474 części
wagowe (6 moli) pirydyny. Reakcję prowadzono
w temperaturze 100° C, a utlenianie w tempera-
turze 60° C. Całkowita wydajność dwupirydydylu
wynosiła 45% wydajności teoretycznej w stosun-
ku do użytego sodu i 60% wydajności teoretycz-
nej w stosunku do użytej pirydyny. Natomiast
wydajność 4,4' — dwupirydydylu wynosiła 29% wy-
dajności teoretycznej w stosunku do użytego sodu
i 38% — w stosunku do pirydyny.

Przykład IV. Powtórzono proces według
przykładu I stosując 23 części wagowe (1 mol)
sodu metalicznego i 790 części wagowych (10 moli)
pirydyny. Reakcję prowadzono w temperaturze
115° C, a utlenianie w temperaturze 60° C. Całko-
wita wydajność dwupirydydylu wynosiła 31% teorii
w stosunku do użytego sodu i 64% teorii w sto-
sunku do pirydyny. Natomiast wydajność 4,4' —
dwupirydydylu wynosiła 26% teorii w stosunku do
użytego sodu i 53% w stosunku do użytej piry-
dyny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwupirydydylu, **znamienny tym**, że sól i pirydynę wprowadza się w reakcję w temperaturze 50°–120° C, przy czym stosunek pirydyny do sodu wynosi 4–10 moli pirydyny na jeden atom sodu, produkt reakcji poddaje utlenianiu i otrzymaną mieszaninę izomerów wyosobnia w znany sposób.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję pirydyny z sodem prowadzi się korzystnie w temperaturze 75–100° C.
3. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że sól stosuje się w postaci zdyspergowanej.
4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że korzystnie stosuje się pirydynę w ilości 4–6 moli na każdy atom sodu.
5. Sposób według zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się za pomocą chloru lub mieszaniny jego z obojętnym gazem jako rozcieńczalnikiem.
6. Sposób według zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się za pomocą chloru lub jego mieszaniny z obojętnym gazem jako rozcieńczalnikiem.
7. Sposób według zastrz. 1–6, **znamienny tym**, że mieszaninę produktów utleniania ogrzewa się w obecności wody w celu wytrącenia wodorotlenku sodowego w postaci odsączalnej.

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
w Warszawie