

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50688

Patent dodatko-
wy do patentu: _____

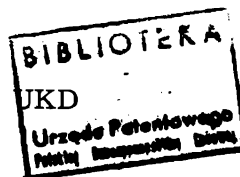
Kl. 12p, 1/01

Zgłoszono: 26. II. 1963 (P 100 870)

Pierwszeństwo: 27. II. 1962 Wielka
Brytania

MKP C 07 d 31/40

Opublikowano: 14. III. 1966



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

Sposób oddzielania 4,4' - dwupirydyłu z mieszaniny izomerów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oddzielania 4,4'-dwupirydyłu z mieszaniny zasad otrzymanych przez utlenianie lub odwodornienie produktu reakcji pirydyny i metalu.

4,4'-dwupirydył jest produktem pośrednim w wytwarzaniu środków chwastobójczych. Środki zawierające inne izomery dwupirydyli różnią się znacznie swoją chwastobójczą aktywnością. Za pomocą większości dotychczasowych sposobów wytwarzania dwupirydyli otrzymuje się w postaci mieszanin izomerów, często zawierających poza tym wyższe polipirydyłe, organiczne polimeryczne zasady i smołę. W szczególności 4,4'-dwupirydył otrzymany przez utlenianie produktu reakcji sodu z pirydyną zawiera znaczną ilość 2,4'-dwupirydyłu. Ponieważ z punktu widzenia handlowego pożądane jest wytwarzać środki chwastobójcze w postaci zawierającej wysokie stężenia substancji czynnej, o standardowej aktywności, oczyszczanie 4,4'-dwupirydyłu wymaga kosztownych sposobów.

Wyosobnianie 4,4'-dwupirydyłu z takich mieszanin za pomocą metod konwencjonalnych jest bardzo trudne zwłaszcza, gdy proces prowadzi się w skali przemysłowej, wskutek podobnych właściwości fizycznych izomerów. Na przykład temperatury wrzenia 2,4'- i 4,4'-dwupirydyli wynoszą około 300°C i rozdzielenie ich przez frakcjonowaną destylację jest uniemożliwione wskutek destylowania izomerów razem.

Stwierdzono, że 4,4'-dwupirydył można wyosob-

2

nić z izomerycznych mieszanin, zawierających jeszcze inne zasady, łatwo w postaci wodzianu. Takim wodzianem 4,4'-dwupirydyłu jest zasadniczo dwuwodzian, stosunkowo nierozpuszczalny w wodzie.

5

Sposób według wynalazku polega na traktowaniu mieszaniny zawierającej 4,4'-dwupirydył wodą w warunkach, które prowadzą do utworzenia się wodzianu 4,4'-dwupirydyłu i następnie wyosobnieniu tego wodzianu.

10

Sposób według wynalazku ma szczególnie zastosowanie do oddzielania 4,4'-dwupirydyłu od towarzyszących mu 2,4'-dwupirydyłu i 2,2'-dwupirydyłu i otrzymywania 4,4'-dwupirydyłu zasadniczo w czystej postaci. Mieszaninami zawierającymi 4,4'-dwupirydył, dla których szczególnie odpowiednim jest sposób traktowania według wynalazku, są mieszaniny zasad wśród których przeważają dwupirydyłe, wytwarzane na przykład przez utlenianie produktów reakcji metalu z pirydyną. Mieszaniny zasad pochodzące od produktów reakcji sodu z pirydyną oprócz 4,4'-izomeru zawierają znaczną ilość 2,2'-izomeru i wówczas, szczególnie 25 odpowiednią drogą do wyosobnienia 4,4'-dwupirydyłu jest sposób według wynalazku. Surowe produkty lub mieszaniny zasad pochodzące z produktów reakcji magnezu z pirydyną i glinu z pirydyną, przeważnie zawierają znacznie większą 30 ilość izomeru 4,4'- lecz również i w tym przypadku

sposób według wynalazku stanowi prostą i szybką metodę wyosobniania i oczyszczania pożądanego produktu.

Mieszaninę izomerów dwupirydyli zawierającą 4,4'-dwupirydydyl traktuje się wprost wodą w temperaturze niższej od temperatury rozkładu wodzianu to znaczy poniżej 60° C. Jednakże w celu zmniejszenia zanieczyszczeń okładowanych przez stały wodzian, korzystnie jest traktować mieszaninę zawierającą 4,4'-dwupirydydyl wodą w temperaturze powyżej temperatury rozkładu wodzianu (to znaczy powyżej 60° C) najkorzystniej powyżej 80° C, po czym temperaturę traktowanej mieszaniny obniża się do temperatury, w której wodzian powstaje i oddziela się z mieszaniny.

Korzystnie mieszaninę zawierającą 4,4'-dwupirydydyl rozpuszcza się w wodzie w temperaturze powyżej 60° C korzystnie powyżej 80° C i utworzony roztwór następnie oziębia się do temperatury poniżej 60° C, korzystnie poniżej 30° C, przy czym wodzian krystalizuje. Jeżeli po rozpuszczeniu dwupirydyli w podwyższonej temperaturze pozostają jeszcze związki nierozpuszczalne, należy je usunąć przez odsączenie, przed oziębieniem roztworu.

4,4'-dwupirydydyl można również przeprowadzić w wodzian stosując parę wodną, na przykład przez przepuszczanie pary przez wodny roztwór lub zawiesinę mieszaniny dwupirydyli. Ponieważ mieszanina dwupirydyli rozpuszcza się w wodzie w temperaturze powyżej 80° C, rozpuszczenie jej można łatwo osiągnąć przez przepuszczanie pary przez papkę utworzoną z mieszaniny dwupirydyli z wodą, aż do rozpuszczenia dwupirydyli.

Ilość stosowanej w sposobie według wynalazku wody powinna wynosić tyle, żeby utworzony roztwór nie był zbyt rozcieńczony, gdyż to utrudniałoby wytrącenie się wodzianu 4,4'-dwupirydydu i sączenie tak dużych objętości cieczy byłoby bardzo kłopotliwe. Z tych względów korzystnie stosuje się wodę w ilości 1—10 razy większej od ciężaru mieszaniny dwupirydyli. W przypadkach stosowania pary jako źródła ciepła należy uwzględnić wodę wprowadzaną do mieszaniny w wyniku kondensacji pary.

Ponieważ wodzian 4,4'-dwupirydydu jest mniej rozpuszczalny w zimnej wodzie niż w gorącej, korzystnie jest oziębiać odpowiednio gorący roztwór wodny zawierający mieszaninę dwupirydyli, ażeby wodzian 4,4'-dwupirydydu wykryształizował i wydzielił się. Ponieważ 2,4'-dwupirydydyl jest bardziej rozpuszczalny w zimnej wodzie niż w gorącej, oziębienie traktowanej mieszaniny powoduje małe ryzyko wydzielania się 2,4'-izomeru. Dokładna temperatura do której traktowaną mieszaninę oziębia się nie jest krytyczną w wysokim stopniu, lecz wynosi korzystnie mniej niż 30° C. W praktyce stwierdzono, że dogodnie jest oziębiać traktowaną mieszaninę do temperatury pokojowej lub niższej przed wydzieleniem się wodzianu 4,4'-dwupirydydu. Tworzenie się wodzianu jest zwykle bardzo szybkie lecz korzystnie jest pozostawić mieszaninę aż do zakończenia krystalizacji.

Wodzian można wyosobnić z fazy ciekłej każdą ze znanych metod np. przez odsączenie, odwirowanie, dekantację lub połączenie tych sposobów. Otrzymany produkt przemycia się zimną wodą, w celu usunięcia pozostałego w nim roztworu i ewentualnych zanieczyszczeń.

Wodzian 4,4'-dwupirydydu można stosować lub przechowywać bezpośrednio lub przeprowadzić w znany sposób w bezwodny 4,4'-dwupirydydyl, np. przez ogrzewanie powyżej 60° C, w ciągu czasu potrzebnego dla usunięcia wody krystalizacyjnej. Jeżeli wodzian ogrzewa się pod zmniejszonym ciśnieniem, suszenie można prowadzić w niższej temperaturze. W celu dalszego oczyszczania można bezwodny produkt destylować lub przekrystalizować w razie potrzeby.

4,4'-dwupirydydyl można stosować do wytwarzania środków chwastobójczych np. przez czwartorzędowanie siarczanem metylu, chlorkiem metylu lub innymi czwartorzędującymi czynnikami.

Wynalazek wyjaśniają bez ograniczenia jego zakresu następujące przykłady, w których części i procenty są częściami i procentami wagowymi.

Przykład I. Parę wodną przepuszczano pod ciśnieniem atmosferycznym przez papkę utworzoną z 200 części surowej mieszaniny dwupirydyli w 200 częściach zimnej wody aż do rozpuszczenia całej mieszaniny dwupirydyli, po czym jeszcze w ciągu dalszych 10 minut. Następnie przerwano przepuszczanie pary i otrzymany roztwór oziębiono do temperatury 5—10° C. Wytrącony stały wodzian 4,4'-dwupirydydu odsączono i wysuszono za pomocą powietrza. Otrzymano 150 części produktu co odpowiada 95% wydajności w przeliczeniu na wodzian.

Surową mieszaninę dwupirydyli stosowaną jako materiał wyjściowy otrzymano przez utlenianie produktu reakcji sodu i pirydyny. Mieszanina ta składała się z 64,7% 4,4'-dwupirydydu, 31,6% 2,4'-dwupirydydu i 3,7% zanieczyszczeń (głównie z pirydyny i polimerów z zasad organicznych).

Przykład II. Postępowano jak w przykładzie I stosując 2000 części wody i 500 części surowej mieszaniny dwupirydyli zawierającej 70,8% 4,4'-dwupirydydu, 21,5% 2,4'-dwupirydydu i 7,7% zanieczyszczeń, podobnych do tych jakie występowały w mieszaninie stosowanej w przykładzie I.

Otrzymano 454 części wodzianu 4,4'-dwupirydydu, co odpowiada zasadniczo wydajności teoretycznej, w przeliczeniu na dwuwodzian.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oddzielania 4,4'-dwupirydydu z mieszaniny izomerów **znamienny tym**, że mieszaninę dwupirydyli otrzymaną przez utlenianie produktu reakcji metalu i pirydyny traktuje się wodą w podwyższonej temperaturze, po czym utworzony nierozpuszczalny w wodzie wodzian 4,4'-dwupirydydu oddziela się w znany sposób.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako produkt wyjściowy stosuje się mieszaninę

dwupirydyli otrzymaną z utleniania produktu reakcji sodu i pirydyny.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako produkt wyjściowy stosuje się mieszaninę dwupirydyli otrzymaną z utleniania produktu reakcji magnezu i pirydyny lub glinu i pirydyny.

4. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, 10

że mieszaninę zawierającą 4,4'-dwupirydydyl traktuje się wodą w temperaturze poniżej 60° C.

5 5. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że mieszaninę zawierającą 4,4'-dwupirydydyl traktuje się wodą w temperaturze powyżej 60° C, korzystnie powyżej 80° C, po czym traktowaną mieszaninę oziębia się do temperatury poniżej 60° C korzystnie poniżej 30° C.