

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.V.1966 (P 114 763)

Pierwszeństwo: 28.V.1965 Wielka
Brytania

Opublikowano: 31.V.1971

Kl. 12 p, 1/01

MKP C 07 d, 31/40

UKD

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

Sposób wytwarzania soli dwupirydyliowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania N,N'-dwupodstawionych soli dwupirydyliowych, w szczególności dwu-czwartorzędowych soli 4,4'-dwupirydyliu.

Wiadomo, że przez reakcję sodu z pirydyną w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, a następnie działanie na uzyskany produkt reakcji halogenkiem alkilowym, w wyniku reakcji otrzymuje się produkt o konsystencji syropu, z którego nie można wyodrębnić N,N'-dwaalkiloczworowodorodwupirydyliu.

Wiadomo również z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 030 154 o sposobie wytwarzania produktu reakcji metalu z pirydyną, np. produktu reakcji sodu z pirydyną, przez działanie na pirydynę w bezwodnym środowisku zawierającym amoniak, roztworem metalu.

Obecnie stwierdzono, że można dogodnie wytwarzać sole dwupirydyliowe z pirydyn, przy użyciu jako produktu wyjściowego, produktu reakcji metalu z pirydyną, wytworzonego sposobem według wyżej wymienionego opisu patentowego.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania N,N'-dwupodstawionych soli 4,4'-dwupirydyliowych w wyniku reakcji pirydyny lub alkilopirydyny z metalem alkalicznym lub metalem ziem alkalicznych, poddanie reakcji otrzymanego związku ze związkiem halogenoorganicznym, i następnie przeprowadzenie otrzymanego N,N'-dwupodstawionego 1,1',4,4'-czterowodoro,4,4'-dwupirydyliu w sól dwu-

2

pirydyliową, polegający na tym, że stosuje się roztwór metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych w bezwodnym ciekłym środowisku zawierającym amoniak.

5 Otrzymanie roztworu metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych oraz sposób prowadzenia reakcji roztworu metalu z pirydyną lub jej pochodną alkilową podano w brytyjskim opisie patentowym nr 1 030 154.

10 Szczególnie korzystnie stosuje się do reakcji roztwór metalu alkalicznego, np. sodu lub potasu w bezwodnym rozpuszczalniku zawierającym ciekły amoniak i ewentualnie obojętny organiczny rozcieńczalnik, taki jak eter. Odpowiednimi eterami są zwłaszcza polietery, w których dwa eterowe atomy tlenu są oddzielone łańcuchem dwóch atomów węgla, przy czym korzystnie jest, ażeby użyty eter zawierał co najmniej jedną końcową grupę metoksyłową. Można użyć etery, takie jak alkoholu czterowodorofurfurylowego, np. eter metyloczworowodorofurfurylowy, dwueter glikolu etylenowego, zwłaszcza 1,2-dwumetoksyetan, eter dwu-/2-metoksyetylowy, a zwłaszcza eter 1,2-dwu-/2-metoksyetylowy/.

25 Można również stosować roztwór litu lub wapnia w podobnym rozpuszczalniku, jak określono wyżej dla sodu i potasu.

30 W sposobie według wynalazku, jak można sądzić, w wyniku reakcji pirydyny z metalem, np. z me-

talicznym sodem, powstaje N,N'-dwusodo-1,1',4,4'-czterowodoro-4,4'-dwupirydyli.

Do reakcji w sposobie według wynalazku można stosować pirydynę również w postaci jej pochodnych, zawierających podstawniki nie kolidujące z reakcją, np. pirydynę z podstawnikami alkilowymi w położeniu 2, 3, 5 lub 6.

Organiczny związek halogenowy powinien zawierać tylko jeden atom chlorowca w cząsteczce, korzystnie atom chloru, bromu lub jodu. Stosowanie związków, zawierających więcej niż jeden atom chlorowca w cząsteczce powoduje tendencję do powstawania produktów polimeryzacji o wysokim ciężarze cząsteczkowym, nieużytecznych w procesie według wynalazku. Organicznym związkiem halogenowym może być związek alifatyczny lub aromatyczny, w szczególności związek alkilowy lub aryloalkilowy. Korzystnie stosuje się halogenki alifatyczne, szczególnie alkilowe, zwłaszcza chlorek metylu.

Produkt reakcji metalu z pirydyną wytwarza się w postaci zawiesiny lub szlamu, przy czym wydzielanie go z zawiesiny lub szlamu może być trudne i niebezpieczne ze względu na jego wybuchowe właściwości w zetknięciu się z powietrzem. Z tego powodu zaleca się w dalszym toku postępowania stosowanie produktu bez wydzielania. Udział rozpuszczalnika w zawieszynie lub szlamie powinien występować w ilości wystarczającej co najmniej dla zwilżenia tego produktu, przy czym produkt reakcji metalu z pirydyną, wytwarzany znanymi sposobami, zawiera zwykle znacznie większą ilość rozpuszczalnika.

Związek halogenoorganiczny stosuje się w postaci roztworu, korzystnie w takim samym rozpuszczalniku, jaki użyto do wytworzenia produktu reakcji metalu z pirydyną, ewentualnie w postaci roztoczonej, w stanie gazowym lub ciekłym, w zależności od stosowanego w poszczególnych przypadkach związku halogenoorganicznego i optymalnych warunków dla określonej reakcji. Związek halogenoorganiczny korzystnie dodaje się do zawiesiny lub szlamu otrzymanego produktu reakcji metalu z pirydyną, jednak można również produkt reakcji metalu z pirydyną wprowadzić do związku halogenoorganicznego.

Powyższa reakcja ma przebieg silnie egzotermiczny i z tego względu należy podczas reakcji odprowadzać wydzielające się ciepło. Dogodnym sposobem regulowania temperatury reakcji, przy użyciu roztworu lub szlamu produktu reakcji metalu i pirydyny zawierającego ciekły amoniak, jest powodowanie, aby pewna ilość ciekłego amoniaku ulegała podczas reakcji odparowywaniu. Proces korzystnie przebiega w zakresie temperatur — 80—0°C.

Reakcję korzystnie prowadzi się przy użyciu reagentów w proporcji molowej 2 moli, lub nawet nieco więcej, związku halogenoorganicznego na 1 mol produktu reakcji metalu z pirydyną.

Użycie poniżej 2 moli związku halogenowego powoduje pozostanie w stanie nieprzereagowanym pewnej ilości produktu reakcji metalu z pirydyną i prowadzić może do wytworzenia niepożądanych produktów ubocznych w ostatnich stadiach procesu.

Czas przebiegu reakcji zależy od rodzaju reagentów, ich stężenia i temperatury, lecz na ogół wynosi 0,25—24 godzin.

Produkt reakcji stanowiący N,N'-dwupodstawiony czterowodoro-4,4'-dwupirydyli, można wyodrębnić z mieszaniny poreakcyjnej w znany sposób, np. usuwając nadmiar rozpuszczalnika przez odparowanie i ekstrakcję z pozostałości czterowodorodwupirydyli organicznym rozpuszczalnikiem, takim jak eter.

Można również surową mieszaninę poreakcyjną, zawierającą N,N'-dwupodstawiony czterowodoro-4,4'-dwupirydyli lub mieszaninę, z której usunięto przez odparowanie bardziej lotne składniki, użyć bezpośrednio do przeprowadzenia N,N'-dwupodstawionych czterowodoro-4,4'-dwupirydyli w sole dwupirydyliowe.

N,N'-dwupodstawione czterowodoro-4,4'-dwupirydyli można przetwarzać w znany sposób w N,N'-dwupodstawione sole dwupirydyliowe, użyteczne jako środki chwastobójcze, np. przez traktowanie N,N'-dwupodstawionych czterowodoro-4,4'-dwupirydyli środkiem utleniającym, będącym akceptorem wodoru i posiadającym potencjał utleniająco-redukujący bardziej dodatni niż —1,48 wolta. Odpowiednimi czynnikami utleniającymi dla zastosowania w tym procesie są chinony, takie jak benzoichinon oraz łatwo ulegające redukcji nienasycone kwasy karboksylowe i ich pochodne, np. kwas maleinowy lub bezwodnik maleinowy.

Wynalazek ilustruje, lecz nie ogranicza niżej podany przykład.

Przykład. 5 g sodu rozpuszcza się w 300 ml ciekłego amoniaku i miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze —35°C, w atmosferze argonu. Do mieszaniny dodaje się 17 ml pirydyny, aż do wystąpienia niebieskiego zabarwienia. Do powstałej mieszaniny wprowadza się, mieszając, wolnym strumieniem, gazowy chlorek metylu, w ciągu około 30 minut, aż do uzyskania bezbarwnej mieszaniny reakcyjnej, następnie, w celu zapewnienia całkowitego wyczerpania związku metaloorganicznego w mieszaninie poreakcyjnej, dodaje się dalsze 10 g ciekłego chlorku metylu. Do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się 300 ml eteru etylowego, przenosi do kolby wypełnionej argonem i usuwa amoniak oraz nadmiar chlorku metylu, przepuszczając strumień argonu. Pozostałość suszy się 55 g bezwodnego siarczanu magnezu, przesącza i z przesączu usuwa eter przez odparowanie, otrzymując 15,5 g N,N'-dwumetyloczterowodoro-4,4'-dwupirydyli.

Otrzymany czterowodorodwupirydyli rozpuszcza się w 150 ml eteru dwu-(2-metoksyetylowego) i do otrzymanego roztworu wkrapla się w ciągu 50 minut, energicznie mieszając i utrzymując temperaturę 0°C, roztwór 18,4 g benzochinonu w 250 ml eteru dwu-(2-metoksyetylowego), przy czym środowisko reakcji zabezpiecza się przed wilgocią i dopływem powietrza. Podczas dodawania chinonu natychmiast wydziela się jasny, fioletowo-niebieski produkt w postaci stałej. Po zakończeniu wkraplania środków utleniających wprowadza się powoli do masy reakcyjnej roztwór wodny kwasu solnego w ilości 25 g 35% kwasu solnego w 200 ml wo-

dy. W uzyskanym roztworze określono polarograficznie i kolorymetrycznie zawartość jonów N,N'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowych. Wydajność chlorku N,N'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowego wynosi około 65% wydajności teoretycznej, w przeliczeniu na N,N'-dwumetyloczterowodoro-4,4'-dwupirydyli.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania N,N'-dwupodstawionych soli 4,4'-dwupirydyliowych przez reakcję pirydyny lub alkiłopirydyny z metalem alkalicznym lub metalem ziem alkalicznych i przez poddanie reakcji otrzymanego produktu ze związkiem halogenoorganicznym i następnie przeprowadzenie otrzymanego N,N'-dwupodstawionego 1,1',4,4'-czterowodoro-4,4'-dwupirydyliu w sól dwupirydyliową, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych w bezwodnym ciekłym środowisku zawierającym amoniak.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metal alkaliczny, stosuje się sól lub potas.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że metal alkaliczny stosuje się w postaci roztworu, w środowisku amoniaku oraz obojętnego rozcieńczalnika organicznego.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako obojętny rozcieńczalnik organiczny, stosuje się eter.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako eter stosuje się eter dwu-(2-metoksyetylowy).

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek halogenoorganiczny stosuje się związek zawierający jeden reaktywny atom chlorowca w cząsteczce.

7. Sposób według zastrz. 1 i 6, **znamienny tym**, że jako związek halogenoorganiczny stosuje się halogenek alifatyczny.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako halogenek alifatyczny stosuje się halogenek alkiłowy.

9. Sposób według zastrz. 1, 6—8, **znamienny tym**, że jako związek halogenoorganiczny stosuje się chlorek, bromek lub jodek.

10. Sposób według zastrz. 1 i 6—9, **znamienny tym**, że jako związek halogenoorganiczny stosuje się chlorek metylu.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek halogenoorganiczny poddaje się reakcji z produktem reakcji metalu z pirydyną w postaci zawiesiny.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że do produktu reakcji metalu z pirydyną wprowadza się związek halogenoorganiczny.

13. Sposób według zastrz. 1, 11 i 12, **znamienny tym**, że reakcję związku halogenoorganicznego z produktem reakcji metalu z pirydyną prowadzi się z odprowadzaniem ciepła reakcji.

14. Sposób według zastrz. 1—13, **znamienny tym**, że reakcję związku halogenoorganicznego z produktem reakcji metalu z pirydyną prowadzi się przy użyciu reagentów w proporcjach molowych odpowiednio 2 : 1.

15. Sposób według zastrz. 1—14, **znamienny tym**, że wytworzony w wyniku N,N'-dwupodstawionego czterowodoro-4,4'-dwupirydyliu bez wydzielenia z masy poreakcyjnej przetwarza się w sól dwupirydyliową.

16. Sposób według zastrz. 1—15, **znamienny tym**, że N,N'-dwupodstawiony czterowodoro-4,4'-dwupirydyliu przetwarza się w odpowiednią sól dwupirydyliową za pomocą organicznego środka utleniającego, stanowiącego akceptor wodoru o potencjale utleniająco-redukującym bardziej dodatnim, niż —1,48 wolta.

17. Sposób według zastrz. 1—16, **znamienny tym**, że jako organiczny środek utleniający stosuje się chinon.

Dokonano jednej poprawki

