



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243561
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 401/04

(22) Přihlášeno 02 04 84
(21) (PV 2504-84)

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 15 11 87

(75)

Autor vynálezu

KALÁB JIŘÍ ing.; MORÁVEK JOSEF ing.; KALHOUSOVÁ MARTA ing.,
PARDUBICE

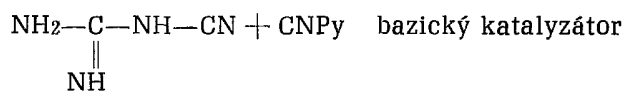
(54) Způsob přípravy pyridylguanaminů

1

2

Způsob přípravy pyridylguanaminů kondenzací dikyandiamidu s příslušným kyano-pyridinem za použití bazického katalyzátoru tak, že se bazicky katalyzovaná kondenzace dikyandiamidu s kyanopyrimidinem provádí v prostředí isobutanolu, přičemž se katalyzátor do reagující směsi dávkuje ve formě isobutanolového roztoku a matečný isobutanolový filtrát se používá jako část vsádky isobutanolu do následující operace. Zlepšený způsob pyridylguanaminů technologicky jednoduchý, využívající efektivně výchozí suroviny a pracující s levným rozpouštědlem, při nízké reakční teplotě.

Vynález se týká způsobu přípravy pyridylguanamidů, tj. 2,4-diamino-6-(4-pyridyl)-1,3,5-triazinu (isonikotinguanaminu) a 2,4-diamino-6-(3-pyridyl)-1,3,5-triazinu (niko-



dikyandiamid

kyanopyridin

pyridylguanamin

Dosavadní způsob přípravy pyridylguanaminů s dávkováním pevného KOH je technologicky složitý a neekonomický. Nyní byl nalezen způsob přípravy pyridylguanaminů, který podstatně snižuje uvedené nevýhody stávající přípravy.

Podstatou vynálezu je reakce dikyandiamidu s kyanopyridinem v prostředí isobutanolu za přítomnosti hydroxidu draselného jako katalyzátoru, který je do reakční směsi dávkován ve formě isobutanolového roztoku.

Způsob přípravy pyridylguanaminu se provádí tak, že se dikyandiamid a příslušný isomer kyanopyridinu suspendují při teplotě místnosti v části isobutanolu, pak se směs zahřeje k teplotě varu a při této teplotě se začne dávkovat roztok katalyzátoru (KOH) ve zbývajícím množství isobutanolu.

V důsledku probíhající exotermní cyklické reakce se zvyšuje teplota reakční směsi nad teplotu varu při intenzivní destilaci isobutanolu, který se totálně refluxuje, čímž je odváděno reakční teplo. Po skončení dávkování katalyzátoru se reakční směs udržuje cca 2 hodiny pod refluxem. Potom se reakční směs ochladí na 20 °C a odfiltruje se na nuči. Matečný isobutanolový filtrát se používá jako část vsádky isobutanolu do následující operace přípravy pyridylguanaminu.

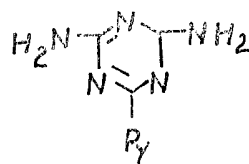
Násada do další operace je pak vždy tvořena konstantním množstvím dikyandiamidu a kyanopyridinu, doplňují se pouze ztráty isobutanolu a KOH.

Surový produkt na nuči se promývá 3X horkou vodou (cca 100 °C). Ze spojených vodných filtrátů se po ochlazení odfiltruje a po promytí izoluje další podíl pyridylguanaminu. Produkt se suší při 120 °C ve vakuové sušárně.

Přípravu pyridylguanaminů včetně recykláže matečných isobutanolových filtrátů lze provádět v běžných nasadových reaktorech opatřených duplikátorem a spodní výpustí. Filtrace reakční směsi na nuči nečiní potíže.

Proti dosud publikovaným způsobům přípravy pyridylguanaminů se vyznačuje nový postup technologickou jednoduchostí, vyššími výtěžky (nad 95 %), efektivnějším vy-

tinguanaminu). Pyridylguanaminy lze připravit obdobně jako arylguanaminy bazicky katalyzovanou kondenzací vhodného rozpouštědla podle následujícího schématu:



užitím výchozích surovin, pracuje se s levným rozpouštědlem při nízké teplotě, regenerace rozpouštědla z matečného filtrátu je bezproblémová, spontánnost reakce lze regulovat rychlostí dávkování roztoku katalyzátoru.

Níže uvedené příklady ilustrují provedení vynálezu:

Příklad 1

Do čtyřhrdlé Kellerovy baňky opatřené míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a dávkovací nálevkou se předloží 200 ml isobutanolu, 44,7 g dikyandiamidu a 50,5 g 4-kyanopyridinu.

Vsádka se za intenzivního míchání vyhřeje k teplotě varu směsi, tj. 111 až 112 °C, načež se z nálevky zahájí dávkování 2,4 g hydroxidu draselného rozpouštěného ve 100 mililitrech isobutanolu. Bouřlivá reakce nastává již po předložení 10 ml roztoku katalyzátoru a projevuje se vypařováním bílé sraženiny isonikotinguanaminu při současném houštění směsi. Teplota reagující směsi stoupá na 114 až 115 °C při intenzivní destilaci isobutanolu, který se totálně refluxuje. Roztok katalyzátoru se dávkuje po dobu 60 minut, čímž se reguluje spontánnost reakce.

Po ukončení dávkování katalyzátoru se reakční směs udržuje 2 hodiny pod refluxem, pak se reakční směs ochladí na 20 °C a odfiltruje se na nuči. Při opakované výrobě isonikotinguanaminu se matečný roztok recykluje a používá se jako část vsádky isobutanolu v následující operaci, přičemž nasazované množství dikyandiamidu a kyanopyridinu zůstává bez změny. Doplnují se pouze ztráty isobutanolu a KOH. Matečný filtrát po 1. operaci obsahuje 0,1 % hmot. kyseliny isonikotinové a isonikotinamidu.

Surový produkt na nuči se promývá ve třech stupních vždy 200 ml horké vody (100 stupňů C). Z vodných filtrátů lze po ochlazení získat filtrací další podíl isonikotin-guanaminu.

Produkt z nuče se suší 5 až 6 hodin ve vakuové sušárně při 120 °C a získá se 87,5 g isonikotinguanaminu (t. t. = 289 až 291 °C v kapiláře), tj. 95,85 % teorie.

Příklad 2

Do aparaturní sestavy podle příkladu 1 se předloží 300 ml isobutanolu, 44,7 g dikyandiamidu a 50,5 g 3-kyanopyridinu (nikotinnitrolu). Vsádka se za intenzivního míchání vyhřeje na 105 až 108 °C, načež se z nálevky zahájí dávkování 2,4 g hydroxidu

draselného ve 100 ml isobutanolu. Prvních 10 ml roztoku katalyzátoru se dává opatrně, neboť počátek reakce je bouřlivý. Další postup a zpracování reakční směsi je obdobné jako v příkladu 1. Výtěžek 87 g nikotinguanaminu, tj. cca 95 % teorie (t. t. = 247 °C).

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy pyridylguanaminů kondenzací dikyandiamidu s příslušným kyanopyridinem za použití bazického katalyzátoru, vyznačený tím, že se bazicky katalyzovaná kondenzace dikyandiamidu s kyanopyridinem provádí v prostředí isobutanolu,

příčemž se katalyzátor do reagující směsi dává ve formě isobutanolového roztoku a matečný isobutanolový filtrát se používá jako část vsádky isobutanolu do následující operace.