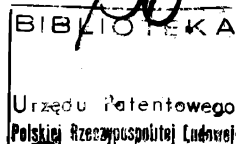




C 07 d 31/30



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47460

Kl. 12 p, 1/01
Kl. internat. C 07 d

Instytut Chemii Ogólnej*)

Warszawa, Polska

Sposób utleniania chinoliny, izochinoliny oraz alkilopochodnych pirydyny do kwasów pirydynokarboksylowych

Patent trwa od dnia 5 października 1960 r.

Możliwość utleniania zasad pirydynowych lub chinolinowych za pomocą kwasu siarkowego z dodatkiem kwasu azotowego w obecności katalizatorów znana jest np. z amerykańskiego opisu patentowego nr 2.449.906 i nr 2.505.568 M. B. Muellera lub amerykańskiego opisu patentowego nr 2.475.969 M. S. Larriscna, lub też szwajcarskiego opisu patentowego nr 297015 wspomnianego we wstępie do niemieckiego opisu patentowego nr 1097991. We wszystkich tych metodach w utlenianiu bierze główny udział kwas siarkowy, podczas gdy kwas azotowy dodawany jest w niewielkiej ilości jako czynnik wpływający przede wszystkim na zwiększenie szybkości i obniżenie temperatury reakcji, która jednak pozostaje w dalszym ciągu bardzo wysoka (około 300°C).

Znane jest również np. z brytyjskich opisów

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są: prof. Wojciech Świętosławski, mgr Jerzy Białek i dr Andrzej Bylicki.

patentowych nr 709.176 i nr 718.007 oraz ze szwajcarskiego opisu patentowego nr 336066, utlenianie pochodnych pirydyny za pomocą samego kwasu azotowego z zastosowaniem lub bez katalizatorów. Reakcja w tym przypadku prowadzona jest z reguły pod zwiększonym ciśnieniem ze względu na wysoka prężność par roztworu kwasu azotowego w temperaturze około 200°C, której utrzymanie konieczne jest dla przeprowadzenia reakcji.

Metodę pośrednią zastosowali F. E. Cislak i W. M. Wheeler, utleniając kwasem azotowym fosforany (amerykański opis patentowy nr 2.396.437) lub siarczany (amerykański opis patentowy nr 2.522.163) zasad pirydynowych. Opracowany przez nich proces polega na ogrzewaniu do wrzenia pod chłodnicą zwrotną mieszaniny fosforanu lub siarczany z kwasem azotowym w ciągu 2—3 godzin w temperaturze około 120°C, a następnie oddestylowaniu nieprzereagowanego kwasu azotowego aż do osiągnięcia temperatury 200°C, ponownym ochłodzeniu do 120°C i dodaniu

następnej porcji kwasu azotowego. W celu przeprowadzenia reakcji utleniania proces powtarza się 11 razy zużywając łącznie 275 ml 70%-owego kwasu azotowego na 1/2 mola 3-pikoliny, a więc około 5-krotnie więcej od ilości teoretycznej, przy czym czas procesu przekracza 30 godzin. Przyczyną małej efektywności i długiego czasu trwania tej reakcji jest fakt, że podobnie jak przy utlenianiu samym kwasem azotowym temperaturę wrzenia zastosowanej mieszaniny fosforanów lub siarczanów zasad i kwasu azotowego jest zbyt niska dla przeprowadzenia reakcji utleniania i stąd mimo wielogodzinnego ogrzewania do wrzenia pod chłodnicą zwrotną stopień przereagowania kwasu azotowego jest niewielki. Natomiast w dalszym stadium procesu, to jest podczas oddestylowania kwasu azotowego przeważająca część kwasu azotowego zostaje usunięta ze środowiska reakcji w procesie destylacji zanim mieszanina osiągnie temperaturę około 200°C, właściwą dla procesu utleniania. Poza dużym zużyciem energii na długotrwałe ogrzewanie do wrzenia mieszaniny, długim czasem trwania i małą efektywnością wyzyskania kwasu azotowego w metodzie tej nie było możliwe prowadzenie procesu w stałej, odpowiednio wysokiej temperaturze i wskutek tego nie było można w przypadku utleniania dwu- i trójalkilopochodnych pirydyny prowadzić procesu w takich warunkach, by równocześnie z utlenianiem zachodziło odszczepienie jednej lub kilku grup karboksylowych. Wprowadzenie par kwasu azotowego do środowiska reakcji w warunkach podanych przez Cislaka i Wheelera powodowało jedynie stosunkowo nieznaczne skrócenie czasu reakcji do 15–25 godzin.

Istota wynalazku polega na prowadzeniu procesu utleniania siarczanów chinoliny lub alkilopochodnych pirydyny rozpuszczonych w niewielkiej ilości kwasu siarkowego ewentualnie kwasu fosforowego do kwasów pirydynokarboksylowych w stałej temperaturze dowolnie ustalonej w zakresie 180–230°C za pomocą ciekłego kwasu azotowego wprowadzanego w sposób ciągły do dolnych warstw mieszaniny reagującej.

Sposób ten zapewnia wysoki stopień rozpuszczenia i przereagowania kwasu azotowego lub tlenków azotu umożliwiając równocześnie znaczne, około 3-krotne, skrócenie czasu reakcji.

Gazy odlotowe zawierające nieprzereagowane tlenki azotu mogą być skierowane bezpośrednio do utleniania następnej szarży, lub przeprowadzone przez chłodnicę i płuczkę wodną, w której następuje skroplenie pary wodnej i zregenero-

wanie nieprzereagowanego kwasu azotowego. W gazach odlotowych znajduje się pewna ilość tlenku azotu NO, który przez zmieszanie z powietrzem utlenia się łatwo do wyższych tlenków i wraz z nimi zawracany jest do utleniania lut pochłonięty w wodzie. Zregenerowany kwas azotowy posiada niższą koncentrację aniżeli pierwotnie użyty, jednakże — jak wykazały badania — może być stosowany do kolejnego utleniania. Stężenie kwasu nie ma bowiem większego wpływu na przebieg procesu (dobrą wydajność kwasów pirydynokarboksylowych uzyskiwano stosując kwas azotowy o różnym stężeniu w granicach 10–70%).

Sposób wprowadzenia kwasu azotowego do środowiska reagującego ma istotne znaczenie dla właściwej wydajności procesu. Wprowadzając go na dno naczynia uzyskać można, jak stwierdzono, wysoką wydajność kwasów pirydynokarboksylowych przy nieomal całkowitym przereagowaniu kwasu azotowego ewentualnie tlenków azotu. Ważną cechą procesu według wynalazku jest poza tym możliwość ustalenia dowolnie, w przybliżeniu stałej w szerokich granicach temperatury reakcji np. od 180 do 230°C lub nawet wyżej i przeprowadzenia równocześnie z utlenianiem odszczepienia jednej lub kilku grup karboksylowych.

Stwierdzono przy tym, że ilość kwasu siarkowego lub kwasu fosforowego stosowana jako rozpuszczalnik siarczanów zasad nie jest bez wpływu na przebieg procesu dekarboksylacji zachodzącego równocześnie z utlenianiem w temperaturze powyżej 200°C. Ma to istotne znaczenie w przypadku zasad posiadających jedną z grup metylowych w położeniu 2- jak np. 2, 4-lutydyna, gdzie produktem utleniania może być kwas 2, 4-pirydynodwukarboksylowy lub izonikotynowy. Np. w przypadku stosowania małej ilości kwasu siarkowego (1 mol kwasu na 1 mol zasady) w temperaturze powyżej 200°C otrzymuje się nieomal wyłącznie kwas izonikotynowy, podczas gdy przy odpowiednio większej ilości kwasu siarkowego i niższej temperaturze głównym produktem może być kwas 2, 4-pirydynodwukarboksylowy. Analogicznie utleniając 2, 5- lub 2, 3-lutydynę otrzymać można odpowiednio kwasy dwukarboksylowe lub kwas nikotynowy, utleniając 2, 6-lutydynę otrzymać można kwas dwupikolinowy lub pirydynę ewentualnie mieszaninę tych produktów. Zamiast kwasu siarkowego stosować można kwas fosforowy uzyskując podobne wyniki.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób utleniania chinoliny, izochinoliny oraz alkilopochodnych pirydyny do kwasów pirydynokarboksylowych w środowisku kwasu siarkowego lub fosforowego za pomocą kwasu azotowego, znamienne tym, że ciekły kwas azotowy wkrapla się w sposób ciągły w dolne warstwy reagującej mieszaniny utrzymując temperaturę reakcji na dowolnie ustalonym poziomie w granicach 180—230°C, przy czym w przypadku utleniania pochodnych pirydyny posiadających jedną z grup alkilowych w położeniu 2- prowadząc proces powyżej 200°C, np. w 230°C i stosując

ilość kwasu siarkowego lub fosforowego w stosunku molowym w przybliżeniu 1:1 do utlenianej zasady uzyskuje się równoczesne odszczepienie utworzonej w pozycji 2- grupy karboksylowej, natomiast prowadząc proces w temperaturze poniżej 200°C i stosując większe ilości kwasów nieorganicznych służących jako środowisko reakcji, np. 2:1 lub więcej w stosunku molowym do utlenianej zasady, otrzymuje się kwasy pirydynokarboksylowe, w których grupa karboksylowa w położeniu 2- pozostaje związana z pierścieniem pirydynowym.

Instytut Chemii Ogólnej