

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

52063

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.IV.1964 (P 104 341)

Pierwszeństwo: 13.IV.1964 Wielka Brytania

Opublikowano: 15.IX.1966

Kl. 12p, 1/01

MKP C 07 d 31/40

UKD



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

Sposób wytwarzania czwartorzędowych soli 4,4'-dwupirydyliowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania czwartorzędowych soli dwupirydyliowych o właściwościach chwastobójczych.

Znany jest sposób wytwarzania czwartorzędowych soli dwupirydyliowych przez poddanie dwupirydyli reakcji z czynnikiem czwartorzędującym, przy czym jest wiele czynników odpowiednich do tego celu. Procesy takie przeprowadzano dotychczas na drodze bezpośredniego ogrzewania mieszaniny samych reagentów, lub w obecności rozpuszczalnika, albo rozcieńczalnika. Sposoby te jednak mają szereg wad.

Przy ogrzewaniu samych reagentów wytwarza się znaczna ilość ciepła, w związku z czym regulowanie przebiegu reakcji jest utrudnione. Ponadto otrzymuje się sole czwartorzędowe w postaci stałej masy, trudnej do dalszego przerabiania. Ze względu na to, że czwartorzędowe sole dwupirydyliowe są rozpuszczalne w wodzie, zwykle stosuje się je w praktyce w postaci wodnych roztworów. Jeżeli do ich wytwarzania stosuje się środowisko cieczy organicznej, wówczas albo to środowisko reakcyjne usuwa się przed przeprowadzeniem soli w postać odpowiednią już do stosowania jako środek chwastobójczy albo się je pozostawia i w mieszaninie z otrzymaną solą wchodzi ono w skład środka chwastobójczego. W obu przypadkach, mimo, że obecność cieczy organicznej ułatwia tworzenie się soli, zarówno usuwanie tej cieczy, jak i pozostawienie jej w produkcie

2

końcowym zwiększa znacznie koszt wytwarzania środka chwastobójczego.

Stwierdzono, że 4,4'-dwupirydyli przeprowadza się łatwo w dwuczwartorzędową sól 4,4'-dwupirydyliową przez ogrzewanie dwupirydyli z czynnikiem czwartorzędującym w obecności wody. Jako produkty wyjściowe stosuje się zarówno podstawione jak i niepodstawione dwupirydyli chociaż korzystniejsze są te drugie ze względu na to, że ich odpowiednie sole na ogół są bardziej aktywnymi środkami chwastobójczymi i łatwiej się je wytwarza. Stosuje się również jako produkt wyjściowy monoczwartorzędowe sole dwupirydyliowe, które przeprowadza się w sól dwuczwartorzędową i w których grupa związana z atomem azotu może być ta sama lub różna. Określenie „dwupirydyli” w odniesieniu do związków wyjściowych obejmuje również monoczwartorzędową sól 4,4'-dwupirydyliową dającą się dalej czwartorzędować.

Właściwości czynników czwartorzędujących są bardzo różne. W sposobie według wynalazku można stosować wszystkie czynniki czwartorzędujące mające zdolność przeprowadzania dwupirydyli lub monoczwartorzędowej soli dwupirydyliowej w dwuczwartorzędową sól dwupirydyliową, w której czwartorzędująca grupa dostarczona przez czynnik czwartorzędujący zostaje związana z co najmniej jednym atomem azotu kationu dwupirydyliowego. Korzystnie grupą czwartorzędującą jest organiczna

grupa alifatyczna, ewentualnie zawierająca podstawnik niealifatyczny, w tym przypadku jest ona oddzielona od atomu lub atomów azotu kationu dwupirydyliowego grupą alifatyczną, na przykład grupą metylenową.

Odpowiednimi grupami czynnika czwartorzędowego są niepodstawione grupy alkilowe zawierające 1—20 atomów węgla, korzystnie 1—4 atomów węgla. Grupy te mogą również zawierać jako podstawnik np. grupę alkoksyalikilową, aminową, cyjanową, karbamoilową, karboksylową, karboksyestrową lub fenyłową. W przypadku, gdy podstawnikiem jest grupa karbamoilowa lub aminowa, jeden lub kilka atomów węgla związanych z atomami azotu może być również podstawionych np. grupą alkilową lub alkoksylową. Grupą czwartorzędową może być grupa alkenylova. Grupa czwartorzędowa może także zawierać pierścień heterocykliczny, np. pierścień morfolinowy, piperydynowy lub triazyonowy.

Czynnik czwartorzędowy zawiera oczywiście atom lub grupę atomów, które umożliwiają przeprowadzenie reakcji czwartorzędowania i które w otrzymywanej soli dwupirydyliowej stanowią anionową część soli. Tymi atomami lub grupami atomów są na ogół chlor, brom i jod oraz siarczany i sulfoniany. W większości przypadków korzystnymi czynnikami czwartorzędowymi są związki chlorowcowe ze względu na łatwość i taniść ich wytwarzania oraz na łatwość reagowania z dwupirydylem.

Stosunek ilościowy dwupirydyli i wody zależy do pewnego stopnia od pożądanego stężenia soli czwartorzędowej w końcowym produkcie. Zasadniczo stosunek ten nie ma większego wpływu na przebieg reakcji. Jednakże dobre wyniki osiąga się przy stosunku wagowym wody do dwupirydyli 1—10:1, przy czym korzystnym stosunkiem jest 1—5:1. Sam proces prowadzi się łatwo przez zwykłe ogrzewanie mieszaniny monoczwartorzędowej soli dwupirydyliowej i wody. Na ogół proces prowadzi się pod normalnym ciśnieniem, jednakże w przypadku, gdy czynnik czwartorzędowy występuje w postaci gazowej np. chlorek metylu, wówczas stosuje się ciśnienie atmosferyczne lub podwyższone i wtedy reakcja zachodzi szybciej.

Proces prowadzi się zwykle w temperaturze ponad 60°C, ponieważ przy niższej temperaturze dwupirydyli ma większą skłonność do krystalizowania w postaci wodzianu. Bardzo dobre wyniki osiąga się zazwyczaj w temperaturze 75—120°C. Szczególnie dogodny sposób prowadzenia procesu według wynalazku polega na ogrzewaniu mieszaniny reakcyjnej z częściowym orosieniem tak, że co najmniej część usuwa się przez destylację. W niektórych przypadkach korzystnie jest dodać wody do cieczy organicznej zdolnej do tworzenia z wodą mieszaniny azeotropowej, przy czym warunki ogrzewania ustala się tak, aby azeotrop był usuwany w miarę zachodzenia reakcji.

Wymagany dla przeprowadzenia reakcji czas jest determinowany przez ustalenie równowagi między ciepłem uwalnianym podczas reakcji i ogrzewaniem lub oziębianiem, w celu utrzymania właściwej temperatury reakcji i będzie różny

w różnych urządzeniach zastosowanych do prowadzenia procesu. Czas ten wynosi 0,5—2 godzin, jednakże są i takie reakcje, które wymagają znacznie dłuższego czasu.

Wartość pH, przy której prowadzi się proces ma duże znaczenie z punktu widzenia otrzymywania najlepszych wyników. Przy wartości pH powyżej 8 sole dwuczwartorzędowe mają skłonność do rozkładania lub zabarwiania się, a przy wartości pH poniżej 5 sole mają skłonność hydrolizowania się i przekształcania w sól dwupirydyliową, w której raczej atom wodoru jest związany z atomem azotu, a nie grupa czwartorzędowa i takie sole nie ulegają czwartorzędowaniu. Wskutek tego na ogół korzystnie jest prowadzić proces przy wartości pH w granicach 5—8, przy czym najkorzystniej wartość pH zależy od tego jaka czwartorzędowa sól ma być wytwarzana. Na przykład w przypadku wytwarzania dwumetylosiarczanu 1,1'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyli przez poddanie reakcji 4,4'-dwupirydyli z siarczanem dwumetylowym, korzystny zakres wartości pH wynosi 6—7.

W celu utrzymania żądanej wartości pH, prowadzi się reakcję korzystnie w obecności akceptora kwasowego w ilości odpowiedniej dla utrzymania pożądanego pH. Odpowiednimi akceptorami kwasowymi są akceptory, które nie powodują przekroczenia pożądanego pH. Nieodpowiednimi akceptorami są mocne alkalia jak wodorotlenek sodowy i wodorotlenek barowy chyba, że ich wprowadzanie do mieszaniny reakcyjnej kontroluje się ściśle, aby nie dopuścić do zbyt wysokiej alkaliczności tej mieszaniny. W celu uniknięcia tej trudności, korzystnie jest więc zastosować akceptor słabo rozpuszczalny w wodzie lub działający jako środek buforowy. Ten pierwszy, reprezentują węglan wapniowy i węglan magnezowy, przy czym można również stosować na przykład magnezję lub krzemian magnezowy, a ten drugi — amoniak lub metal alkaliczny, a zwłaszcza sodowe sole słabszych kwasów, na przykład octany, mrówczany, cytryniany i różne fosforany, jak na przykład wodorofosforan dwusodowy. Wybór odpowiedniego akceptora zależy od żądanej końcowej kompozycji, stosowanej już jako środek chwastobójczy, przy czym należy zwrócić uwagę, aby akceptor nie kolidował z wymaganym składem kompozycji.

Dużą zaletę sposobu według wynalazku stanowi fakt, że sole dwupirydyliowe otrzymuje się w postaci nie wymagającej większej obróbki przed ich zastosowaniem jako środków chwastobójczych tak, że w wielu przypadkach produkty reakcji wymagają tylko rozcieńczenia wodą, po czym są już gotowe do użytku. Jeżeli produkt reakcji jest bardzo kwaśny, dodaje się czynnik zobojętniający w celu doprowadzenia wartości pH do 3—6. Poza tym można również dodać inhibitory korozji i związki powierzchniowo czynne. Odpowiednimi inhibitorami są borany, benzoesany, chromiany, molibdeniany i azotyny metali alkalicznych. Nie wszystkie rodzaje czynników powierzchniowo czynnych są odpowiednie i tak na przykład anionowe czynniki powierzchniowo czynne mają skłonność do osłabiania chwastobójczych właściwości soli.

Z tego więc względu stosuje się kationowe, a korzystnie niejonowe czynniki powierzchniowo czynne, takie jak produkty kondensacji tlenku etylenu z różnymi substancjami zawierającymi atom wodoru zdolny do reagowania z tlenkiem etylenu, na przykład alkilofenole, zwłaszcza oktylofenol, nonylofenol, monolaurynian sorbitanu, alkohol oleinowy i alkohol cetylowy. Bardzo dobrym czynnikiem powierzchniowo czynnym jest produkt reakcji tlenku etylenu z długołańcuchową aminą alifatyczną.

Poniższe przykłady objaśniają wynalazek.

Przykład I. Do naczynia ciśnieniowego zawierającego 31,2 g 4,4'-dwupirydyliu rozpuszczonego w 50 g wody, wprowadzono gazowy chlorek metylu podczas ogrzewania do temperatury 130°C. Przepływ gazu i ogrzewanie kontynuowano w ciągu 10 godzin; w tym okresie czasu 20 g chlorku metylu zostało zaabsorbowanych. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej okazało się, na podstawie badania chromatograficznego, że niemal w całości stanowi ją wodny roztwór dwuchlorku 1,1'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowego.

Przykład II. Do roztworu 156 części 4,4'-dwupirydyliu w 200 częściach wody w temperaturze 70°C dodano 14 części trójwodorzianu octanu sodowego, po czym w ciągu 2 godzin wprowadzano 255 części siarczany metylu (uwolnionego od kwasu przez działanie węglanem potasowym), kontynuując mieszanie i utrzymując temperaturę 70°C. Mieszanie kontynuowano jeszcze 15 minut po zakończeniu wprowadzania siarczany metylu. Podczas wprowadzania tego związku, a zwłaszcza pod koniec tej czynności sprawdzano wartość pH i w razie potrzeby dodawano niewielką ilość węglanu wapnia w celu utrzymania wartości pH w granicach 5—6.

Objętość uzyskanej mieszaniny reakcyjnej przekroczyła 2,5-krotnie objętość stosowanej wody i odpowiadała zasadniczo 100% wydajności dwu-(metylosiarczany) 1,1'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowego. Analiza produktu wykazała zawartość siarczany poniżej 0,5% a chromatografia bibułowa wykazała obecność tylko śladów soli monoczwartorzędowej.

Przykład III. W ciągu 15 minut ogrzewano mieszaninę 2 g 4,4'-dwupirydyliu, 3,7 g metylo-p-toluenosulfonianu i 10 g wody. Podczas ogrzewania oddestylowano wodę, a temperatura wrzącej mieszaniny wzrosła ze 105° do 120°C. Następnie ochłodzono mieszaninę i wprowadzono 5 ml bezwodnego etanolu, a następnie 50 ml acetonu w celu strącenia soli, którą odsączono, wymyło acetonem i wysuszono. Otrzymano 4,2 g dwu-p-toluenosulfonianu 1,1'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowego, co odpowiada 80%-owemu przekształceniu użytego dwupirydyliu.

Przykład IV. Mieszaninę 2 g 4,4'-dwupirydyliu, 3,7 g dodecylo-p-toluenosulfonianu i 10 g wody ogrzewano w ciągu 10—15 minut w warunkach umożliwiających usuwanie wody przez oddestylo-

wanie. Temperatura podczas reakcji wzrosła ze 105° do 120°C. Następnie strącono utworzony produkt z mieszaniny reakcyjnej przez dodanie 5 ml etanolu, a następnie 50 ml acetonu. Otrzymano 4,2 g dwu-p-toluenosulfonianu 1,1'-dwu-dodecylo-4,4'-dwupirydyliowego, co odpowiada 80% konwersji dwupirydyliu.

Przykład V. Do wrzącego roztworu 5,2 g 4,4'-dwupirydyliu rozpuszczonego w 20 g wrzącej wody wprowadzano stopniowo w ciągu 1—2 minut roztwór dwuetylochloroacetamidu w toluenie, po czym kontynuowano ogrzewanie dalej w ciągu 1 godziny, usuwając w tym okresie czasu toluen w postaci azeotropowej mieszaniny z wodą. Po ochłodzeniu otrzymano 13,8 g dwuchlorku 1,1'-dwu-(dwuetylokarbamoilometylo) 4,4'-dwupirydyliowego, co odpowiada 92,5% konwersji dwupirydyliu.

Przykład VI. W 10 g wody rozpuszczono 1,56 g 4,4'-dwupirydyliu i dodano 3,5 g dwuizopropylchloroacetamidu, po czym ogrzewano mieszaninę w ciągu 1,5 godziny i następnie ochłodzono. Po strąceniu produktu z ochłodzonego roztworu przez dodanie 20 ml etanolu, a następnie 40 ml eteru dwuetylowego, otrzymano 4,7 g dwuchlorku 1,1'-dwu-(dwuizopropylkarbamoilometylo) -4,4'-dwupirydyliowego, co odpowiada 90% konwersji dwupirydyliu.

Przykłady VII—XXXI. W przykładach tych wytworzono w podobny sposób szereg innych czwartorzędowych soli 4,4'-dwupirydyliowych. W każdym przypadku 1 mol 4,4'-dwupirydyliu rozpuszczono w 4—8-krotnej wagowo ilości wody i roztwór wymieszano z 2 molami odpowiedniego czynnika czwartorzędowego, którym był halogenek, głównie chlorek. W każdym przypadku mieszaninę ogrzewano z orosieniem w ciągu 30—60 minut w temperaturze 85—95°C. Produkty końcowe otrzymywano w postaci wodnych roztworów, odpowiednich do przeprowadzenia w preparaty chwastobójcze.

W celu wyosobnienia soli dla ich identyfikacji i określenia wydajności procesu, roztwory odparowywano do stanu prawie suchego pod zmniejszonym ciśnieniem. Następnie dodawano etanol, który również odparowywano. Na koniec produkty w postaci żółtych kryształów przemycano acetonem i suszono. W każdym przypadku otrzymano wydajność soli dwupirydyliowych odpowiadającą 50—80% wagowych w stosunku do ilości wyjściowego dwupirydyliu.

Niżej przytoczone są sole otrzymywane sposobem według wynalazku, a w nawiasach wskazane są stosowane czynniki czwartorzędowe.

Dwujodek 1,1'-metyloetylo-4,4'-dwupirydyliowy wytworzony z jodku metylo-4,4'-dwupirydyliowego, i jodku etylowego jako czynnika czwartorzędowego.

Dwuchlorek 1,1'-dwukarboksymetylo-4,4'-dwupirydyliowy (kwas chlorooctowy).

Dwuchlorek 1,1'-dwubenzyl-4,4'-dwupirydyliowy (chlorek benzylu).

Dwubromek 1,1'-dwualkilo-4,4'-dwupirydyliowy (bromek alkilu).

Dwuchlorek 1,1'-dwu-(3-cyjanopropyl)-4,4'-dwupirydyliowy (γ -chloroburylonitryl).

Dwubromowodorek dwubromku 1,1'-dwu-(2-aminoetylo)-4,4'-dwupirydyliowego (bromowodorek 2-bromoetyloaminy).

Dwuchlorek 1,1'-dwu(4,6-dwuamino-1,3,5-trójazy-ny-2-10-metylo)-4,4'-dwupirydyliowy (metylo chlorek 4,6-dwuamino-1,3,5-triazyny-2).

Dwuchlorek 1,1'-dwu-(karbamoi)-4,4'-dwupirydyliowy (chloroacetamid)

Dwuchlorek 1,1'-dwu-(metylokarbamoilometylo)-4,4'-dwupirydyliowy (N-metylochlo-roacetamid).

Dwuchlorek 1,1'-dwu-(n-heksylokarbamoilometylo)-4,4'-dwupirydyliowy (N-n-heksylochlo-roacetamid).

Dwuchlorek 1,1'-dwu-(2-etyloheksylokarbamoi-etylo)-4,4'-dwupirydyliowy (N-2-etyloheksylochlo-roacetamid).

Dwuchlorek 1,1'-dwu-(3-izopropoksypropyl)-karbamoi-4,4'-dwupirydyliowy (N-3-izopropoksypropylochlo-roacetamid).

Dwuchlorek 1,1'-dwu-(N-3,5,5-trójmetyloheksylokarbamoilometylo)-4,4'-dwupirydyliowy (N-3,5,5-trójmetyloheksylochlo-roacetamid).

Dwuchlorek 1,1'-dwu-(dwu-n-heksylokarbamoi-ometylo) 4,4'-dwupirydyliowy (dwu-N-heksylochlo-roacetamid).

Dwuchlorek 1,1'-dwu-[dwu-(2-metoksyetylo)-karbamoilometylo]-4,4'-dwupirydyliowy (dwu-(2-metoksyetylo)-chlo-roacetamid).

Dwuchlorek 1,1'-dwu-(N-metoksy-N-metylokarbamoilometylo)-4,4'-dwupirydyliowy (dwu-chlo-roacetylo-O,N-dwumetylohydroksyloamina).

Dwuchlorek 1,1'-dwu-[dwu-(2-cyanoetylo)-karbamoilometylo]-4,4'-dwupirydyliowy (N-chlo-roacetylobis-(2-cyanoetyloamina).

Dwuchlorek 1,1'-dwu-(pięciometylenokarbamoilo-metylo 4,4'-dwupirydyliowy (N-chlo-roacetylopipe-rydyna).

Dwuchlorek 1,1'-dwu-(4-metylopiperydynokarbo-nylometylo)-4,4'-dwupirydyliowy (N-chlo-roacetylo-4-metylopiperydyna).

Dwuchlorek 1,1'-dwu-(3-metylopiperydynokarba-noilometylo)-4,4'-dwupirydyliowy (N-chlo-roacetylo-3-metylopiperydyna).

Dwuchlorek 1,1'-dwu-(2,6-dwumetylopiperydy-no-karbonylometylo)-4,4'-dwupirydyliowy (N-chlo-roacetylo-2,4-dwumetylopiperydy-no-chlo-roacetamid).

Dwuchlorek 1,1'-dwu-(3,5-dwumetylomorfolino-karbonylometylo)-4,4'-dwupirydyliowy. (N-chlo-roacetylo-3,5-dwumetylomorfolina).

Dwuchlorek 1,1'-dwu-(2,6-dwumetylomorfolino-karbonylometylo)-4,4'-dwupirydyliowy. (N-chlo-roacetylo-2,6-dwumetylomorfolina).

Dwubromek 1,1'-dwufenacylo-4,4'-dwupirydylio-wy (bromek fenacylu).

Dwubromek 1,1'-dwuneopentoksykarbonylomety-lo-4,4'-dwupirydyliowy (bromooctan neo-pentylo-wy).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czwartorzędowych soli 4,4'-dwupirydyliowych, **znamienny tym**, że 4,4'-dwupirydyli, ewentualnie podstawiony 4,4'-dwupirydyli, ewentualnie monoczwartorzędową sól dwupirydyliową poddaje się reakcji z czynnikiem czwartorzędującym w środowisku wodnym w temperaturze powyżej 60°C, korzystnie 75—120°C, przy wartości pH = 5—8.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodę i dwupirydyli stosuje się w stosunku 1—10 : 1, korzystnie 1—5 : 1.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że jako czynnik czwartorzędujący stosuje się związek zawierający alifatyczną grupę węglowodorową i chlorowec, taki jak chlor lub brom.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako czynnik czwartorzędujący stosuje się związek zawierający podstawioną lub niepodstawioną grupę alkilową.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako czynnik czwartorzędujący stosuje się związek zawierający grupę alkilową o 1—20 atomach węgla, korzystnie 1—4 atomów węgla.
6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się związek zawierający grupę alkilową, podstawioną grupą hydroksylową, karboksylową, lub karbamoilową.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się związek zawierający grupę alkilową podstawioną grupą 2-hydroksyetylową, karboksymetylową lub grupę karbamoilową ewentualnie dalej podstawioną grupą N-metylową albo N-etylową.

