



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 16. III. 1963 (P 101 031)

Pierwszeństwo: 20. III. 1962 Wielka
Brytania

Opublikowano: 15. X. 1965

Kl. 12 p, 1/01

MKP C 07 d

UKD

31/40

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

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Sposób wytwarzania dwupirydyli

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania dwupirydyli. Dwupirydydyle otrzymuje się przez utlenianie produktu reakcji metalu z pirydyną; w celu zapoczątkowania reakcji metalu z pirydyną lub jej ułatwienia stosuje się inicjator lub aktywator. Metale o znacznej aktywności takie jak sód nie wymagają stosowania inicjatora, lecz inne metale mniej aktywne, takie jak magnez i glin zwykle wymagają dodania małej ilości inicjatora lub aktywatora reakcji.

Stwierdzono, że reakcja metalu z pirydyną może być w przypadku stosowania mniej aktywnych metali zainicjowana lub uaktywniona łatwo przez sole pirydyniowe.

Aktywator ma tę przewagę nad zdyspergowanym dla ułatwienia reakcji metalem, że jest o wiele bardziej stabilny i dogodniejszy w manipulowaniu od dyspergowanego metalu alkalicznego, a poza tym jest bezpieczniejszy w użyciu.

Według wynalazku do mieszaniny reakcyjnej składającej się z metalu i pirydyny, dodaje się sól pirydyniową jako aktywator, po czym uzyskany produkt poddaje się utlenieniu w znany sposób. Sól pirydyniową otrzymuje się z pirydyny i kwasu. Dzięki słabo alkalicznemu charakterowi pirydyny mocny kwas jest zazwyczaj najbardziej pożądanym do wytwarzania soli.

W szczególności odpowiednimi solami pirydynowymi, stosowanymi w sposobie według wynalazku są sole pirydyny i mocnych kwasów mine-

2

ralnych, na przykład chlorowodorek i bromowodorek pirydyny. Jako aktywatory można również stosować czwartorzędowe sole pirydyniowe. W solach pirydyniowych atom azotu w pierścieniu pirydyniowym nosi ładunek dodatni i posiada jako podstawnik rodnik organiczny.

Przykładami czwartorzędowych soli pirydyniowych są sole N-alkilopirydyniowe, w szczególności halogenki, na przykład jodek N-metylopirydyniowy (metylo-jodek pirydyny), bromek N-etylopirydyniowy i chlorek N-metylo-pirydyniowy i odpowiednie sole N-aralkilo i N-alkenylpirydyniowe na przykład bromek N-benzylpirydyniowy i bromek N-allylpirydyniowy.

Sole pirydyniowe mogą być stosowane w postaci uprzednio przygotowanej soli, lub mogą być wytwarzane *in situ*. W tym ostatnim przypadku do mieszaniny reakcyjnej zawierającej metal i pirydynę dodaje się odpowiedniego związku, który reaguje z pirydyną tworząc sole pirydyniowe. Związkami stosowanymi do wytwarzania soli pirydyniowych *in situ*, są kwasy, a zwłaszcza mocne kwasy, na przykład kwas chlorowodorowy lub bromowodorowy oraz każdy związek organiczny, który reaguje z pirydyną tworząc czwartorzędowe sole pirydyniowe. Ponieważ woda ma szkodliwy wpływ na reakcję metalu i pirydyny surowiec musi być możliwie wolny od wody.

Znane są związki organiczne zdolne do tworzenia czwartorzędowych soli pirydyniowych i są

nimi np. chlorowcowane węglowodory, a zwłaszcza chlorowcowe węglowodory, o wzorze $R-CH_2$ -chlorowiec, w którym R oznacza wodór lub rodnik węglowodorowy, alifatyczny lub aromatyczny, cykliczny lub acykliczny, nasycony lub nienasycony, a chlorowcem może być fluor, chlor, brom lub jod. Inne chlorowcowe węglowodory mogą być również stosowane i albo w celu wytwarzania czwartorzędowych soli pirydyny albo wytwarzania chlorowcowodoków przez poddanie ich rozkładowi. Przykładami odpowiednich chlorowcowych węglodorów są halogenki alkilu, alkenyłu i alkiloaryłu, a zwłaszcza jodek metylu, bromek etylu, chlorek alilu, bromek alilu, chlorek benzylu i bromek benzylu. Chlorek alilu jest szczególnie korzystny ze względu na efektywność, łatwą dostępność i niski koszt.

Innymi chlorowcowanymi węglodorami, które również mogą być stosowane do wytwarzania soli pirydyniowych, są bromki aryłu takie jak bromobenzen, które jak wiadomo tworzą czwartorzędowe sole pirydyniowe przez reakcję z pirydyną, lecz reakcja zachodzi w obecności tych chlorowanych węglodorów z pirydyną wolniej w porównaniu z prowadzoną w obecności chlorowcowych węglodorów o wzorze $R-CH_2$ -chlorowiec. Chlorobenzen nie tworzy soli czwartorzędowych i nie nadaje się do użycia.

Halogenki kwasowe na przykład chlorek benzoilu, mogą również z pirydyną tworzyć czwartorzędowe sole przez reakcję i wobec tego mogą być stosowane w sposobie według wynalazku.

Sposób prowadzenia procesu według wynalazku zależy w pewnej mierze od warunków i od stosowanych soli pirydyniowych. Na ogół jednakże korzystna metoda polega na stosowaniu soli pirydyniowej wytwarzanej in situ, gdyż pozwala na wyeliminowanie przygotowywania soli pirydyniowej w oddzielnej operacji.

Do tworzenia soli pirydyniowych stosowanych jako inicjatory w procesie według wynalazku, używa się zwykle pirydyny bez podstawników, chociaż można również stosować pirydynę podstawioną na przykład alkilopirydyną. Korzystniejsze jest jednak stosowanie soli niepodstawionej pirydyny, ponieważ wówczas ogranicza się możliwość zanieczyszczenia produktu przez tworzące się homologi produktu reakcji.

Sole pirydyniowe stosuje się w ilości 1 — 10% wagowych w stosunku do ilości pirydyny. Można również ilość stosowanych soli pirydyniowych ustalać w stosunku do biorącego udział w reakcji metalu, wówczas przyjmuje się ilość soli pirydyniowych w granicach 5 — 20% wagowych w stosunku do ilości stosowanego metalu.

Większe ilości dają mały efekt dodatkowy, a mniejsze ilości działają mniej szybko lub nie zapewniają w dostatecznym stopniużądanego efektu, tym niemniej mogą być ewentualnie stosowane.

Jeżeli proces według wynalazku prowadzi się przez wytwarzanie soli pirydyniowych in situ, stosuje się produkt wyjściowy, który daje sole pirydyniowe przez reakcję z pirydyną w takiej ilości aby otrzymać pożądaną sól pirydyniową w ilości

odpowiedniej w procesie według wynalazku. Ilość produktu wyjściowego można obliczyć biorąc pod uwagę wyżej podany zakres ilości soli pirydyniowych, stosowanych w sposobie według wynalazku. Jednakże optymalna ilość stosowanych soli w każdym poszczególnym przypadku zależy w znacznym stopniu od ciężaru cząsteczkowego produktu wyjściowego.

Rozpoczęcie reakcji metalu z pirydyną można zapoczątkować przez dodanie bezpośrednio do mieszaniny metalu i pirydyny soli pirydyniowej lub jej prekursora.

W tym celu, sól pirydyniową lub jej prekursor wprowadza się bezpośrednio lub w postaci roztworu lub zawiesiny w rozpuszczalniku lub nośniku, którym jest najkorzystniej pirydyna. Większość prekursorów, zwłaszcza halogenki alkilu, alkiloaryłu i alkenyłu, zawierające grupę $-CH_2$ -chlorowiec reagują bardzo gwałtownie z pirydyną tworząc sole pirydyniowe natychmiast przy zetknięciu z pirydyną. Sól pirydyniową lub jej prekursor można zmieszać najpierw z metalem albo z pirydyną przed utworzeniem mieszaniny metalu z pirydyną. W takich warunkach prekursor a w szczególności chlorowcowany węglodor może reagować w pewnym stopniu z metalem (np. magnezem) przy czym nie zmniejsza to jego zdolności inicjowania reakcji i tak utworzona mieszanina może ewentualnie być stosowana jako inicjator. W rzeczywistości ta częściowa reakcja może być pomocna dla uzyskania czystej i aktywnej powierzchni metalu.

Stadium inicjowania reakcji metalu i pirydyny jest przeważnie prowadzone w temperaturze zbliżonej do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej (zwykle około 115°C) gdy stosuje się pirydynę bez podstawników najkorzystniej w warunkach deflegmacji. Można stosować niskie temperatury np. 70°C, ale zwykle najkorzystniejsze są temperatury w granicach 100° — 120°C. Korzystnie proces według wynalazku prowadzi się w naczyniu reakcyjnym, w atmosferze obojętnej, korzystnie w atmosferze suchego azotu.

Metalem może być każdy metal, zdolny do reagowania z pirydyną, a w szczególności magnez lub glin. Pożądane jest aby metal był czysty i jego powierzchnia wolna od warstwy tlenków. Metal może być stosowany w postaci wiórków, proszku itd. Można stosować czyste metale lub stopy, zawierające małą ilość innych metali. W przypadku glinu korzystnie jest stosować substancję, która rozrywa warstwę tlenku metalu (np. związki rtęci takie jak chlorek rtęciowy) w połączeniu z promotorem wyżej opisanym.

Pirydyna powinna być wolna od podstawnika lub zanieczyszczeń, które mogłyby wziąć udział w niepożądaną reakcję uboczną, np. z metalem. Proces według wynalazku nadaje się do stosowania w szczególności do wolnej od podstawników pirydyny. Jednakże alkilopirydynę chociaż mniej reaktywną można również stosować. Korzystnie jest żeby pirydyna była zasadniczo sucha (to znaczy powinna zawierać tak mało wody jak to jest praktycznie możliwe, korzystnie mniej niż 0,1% wagowo). Gdy reakcja metalu i pirydyny zostanie

już zapoczątkowana dalsze ilości metalu i/lub pirydyny można wprowadzać do naczynia reakcyjnego i reakcja będzie zachodzić dalej, gdyż produkt reakcji zwykle pobudza dalsze kontynuowanie reakcji.

Pożądaną jest regulowanie temperatury mieszaniny reakcyjnej w celu utrzymania optymalnej temperatury w czasie głównego stadium reakcji, stosując odpowiednio ogrzewanie lub chłodzenie przy uwzględnieniu wywiązującego się ciepła reakcyjnego. Jeśli szybkość reakcji zmniejsza się np. w związku z wprowadzeniem substancji, które interferują z reakcją pirydyny i metalu, można w razie potrzeby dodać podczas reakcji soli pirydyniowych.

Po stadium zapoczątkowania reakcji nie ma potrzeby wprowadzania żadnych zasadniczych zmian w procesie reakcji metalu i pirydyny. Główne zasady stosowane w reakcji magnezu i pirydyny są bardziej obszernie opisane w polskim opisie patentowym Nr 49425, zaś w reakcji glinu i pirydyny w polskim opisie patentowym 49389. Reakcja może być prowadzona korzystnie w temperaturach, w których górną granicę stanowi temperatura wrzenia mieszaniny reakcyjnej, a zwłaszcza w temperaturze 90 — 120°C. Reakcję prowadzi się w ciągu 30 minut do 12 godzin, w większości przypadków w ciągu 2 do 6 godzin. Czas reakcji i temperatura może być różna w zależności od pożądanego stosunku ilościowego izomerów dwupirydyli w mieszaninie dwupirydyli, która ma być wytworzona.

Proces według wynalazku można prowadzić okresowo lub w sposób ciągły. Stwierdzono, że aktywatory stosowane w sposobie według wynalazku są specjalnie odpowiednie do stosowania w procesie ciągłym i mogą być wprowadzane do naczynia reakcyjnego zarówno w sposób ciągły jak i okresowo. Również sposób utleniania produktu reakcji metalu z pirydyną do dwupirydyli oraz warunki w jakich to utlenianie prowadzi się są niezależne od stosowanego uprzednio inicjatora.

Produkt reakcji metalu i pirydyny może więc być utleniany na przykład tlenem lub powietrzem ewentualnie rozcieńczonym obojętnym gazem. Jako czynniki utleniające można stosować również organiczne nitrowe związki, kwas azotowy, podchloryny i nadtlenek wodoru. Reakcję metalu z pirydyną można prowadzić również w obecności rozcieńczalnika, którym może być na przykład nadmiar pirydyny lub N,N-dwualkiloaryloaminy, np. N,N-dwumetyloanilina, która działa jako rozpuszczalnik i tym samym jako rozcieńczalnik.

W niektórych przypadkach niebieskie zabarwienie produktu reakcji metalu z pirydyną może się utrzymywać nawet po przereagowaniu w dwupirydyli. Można je usunąć na przykład przez krótkotrwałe utlenianie powietrzem.

Sposób według wynalazku jest bezpieczny i dogodny, stosowane aktywatory są łatwe do przechowywania i stosowania. Wydajność reakcji prowadzonej sposobem według wynalazku nie zmniejsza się w czasie trwania tej reakcji jak to

ma niekiedy miejsce w przypadku stosowania metali alkalicznych jako aktywatorów.

Wynalazek bliżej wyjaśniają następujące przykłady, w których części i procenty są wagowe.

5 Przykład I. Mieszaninę 23 części pirydyny (osuszonej nad stałym wodorotlenkiem potasu i ponownie przedestylowanej) i 1 część wiórków magnezowych ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszając w atmosferze suchego azotu. Następnie dodaje się 1,18 części bromku allilu (osuszonego i przedestylowanego) oraz 3,33 części suchej pirydyny i mieszaninę miesza się ogrzewając do wrzenia w ciągu 3 godzin. Reakcja 10 zapoczątkowuje się natychmiast i zabarwienie mieszaniny staje się ciemno-zielone, następnie pomarańczowe i w końcu niebiesko-czarne. Następnie mieszaninę traktuje się 1,42 częściami 15 wody destylowanej w temperaturze wrzenia (około 115°C). Produkt końcowy jak wykazuje analiza 20 zawiera 13,8% 4,4'-dwupirydyli i 0,2% 2,4'-dwupirydyli.

Przykład II. Mieszaninę 23 części pirydyny (osuszonej nad stałym wodorotlenkiem potasu i ponownie destylowanej) i 1 część wiórków magnezu 25 ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w trakcie mieszania, w atmosferze suchego azotu. Następnie dodaje się 1,2 części bromku benzylu (suszonego i ponownie destylowanego) oraz 3,33 części suchej pirydyny i mieszaninę 30 ogrzewa się do wrzenia mieszając w ciągu 1 godziny. Reakcja rozpoczyna się natychmiast i zabarwienie mieszaniny staje się jaskrawo zielone, następnie brązowe i w końcu niebiesko-czarne. Następnie mieszaninę traktuje się podczas wrze- 35 nia (w temperaturze około 115°C) 2,25 częściami wody destylowanej. Produkt końcowy jak wykazuje analiza zawiera 10,6% 4,4'-dwupirydyli i 0,2% 2,2'-dwupirydyli.

Przykład III. Mieszaninę 395 g pirydyny 40 (zawartość wody 0,005% oznaczoną metodą Fischera) i 12 g wiórków magnezu miesza się ogrzewając do wrzenia pod chłodnicą zwrotną i traktuje 2 ml chlorku allilu. Ogrzewanie prowadzi się w ciągu 4 godzin, następnie mieszaninę chłodzi się 45 do temperatury 80°C, traktuje 25 ml wody (dodanej w ciągu 15 minut) i na koniec chłodzi do temperatury otoczenia. Analiza produktu wykazuje, zawartość 273 g nieprzereagowanej pirydyny, 5,2 g 2,2'-dwupirydyli i 55,6 g 4,4'-dwupirydyli. 50 Nie znaleziono nieprzereagowanego magnezu.

Przykład IV. Postępując jak w przykładzie III stosuje się tylko 1 ml chlorku allilu. Analiza 55 produktu końcowego wykazuje zawartość 278 g nieprzereagowanej pirydyny, 3,4 g 2,2'-dwupirydyli i 57,2 g 4,4'-dwupirydyli. Nie znaleziono nieprzereagowanego magnezu.

Przykład V. Mieszaninę 7 części bromku allilu i 12 części świeżo przygotowanych wiórków 60 magnezu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 30 minut, równocześnie przepuszcza przez mieszaninę strumień azotu wolnego od tlenu, następnie dodaje 99 części pirydyny (osuszonej nad wodorotlenkiem potasu i ponownie przedestylowanej) w temperaturze 20°C. Mieszanina reakcyj- 65 na początkowo jest niebiesko-zielona, następnie

pomarańczowa w ciągu około 30 minut i w końcu ponownie niebiesko-zielona. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu dalszych 3 godzin z dodatkiem 98 części pirydyny w ciągu pierwszej godziny, następnie utlenia przez dodanie wodnego roztworu podchlorynu sodu. Produkt końcowy jak wykazuje analiza zawiera 9,4 części 4,4'-dwupirydyli i 1,4 części 2,2'-dwupirydyli.

Przykład VI. Reakcję mieszaniny z 10 g sproszkowanego glinu i 400 g suchej pirydyny w temperaturze wrzenia zapoczątkowuje się za pomocą 1,5 g chlorku rtęciowego, a następnie 15 g bromku benzylu. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2,75 godziny, po czym traktuje 25 g wody. Stwierdzono, że produkt reakcji zawiera 21,6 g 4,4'-dwupirydyli, co stanowi 22% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na glin i 31% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na stosowaną pirydynę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwupirydyli przez reakcję metalu z pirydyną w obecności aktywatora i utlenienie produktu tej reakcji, **znamienny tym**, że jako aktywator stosuje się sól pirydyniową w ilości 1 — 10% wagowych w sto-

sunku do użytej pirydyny lub 5 — 20% wagowych w stosunku do użytego metalu w temperaturze co najmniej 70°C a zwłaszcza w temperaturze 100 — 120°C ewentualnie w połączeniu z substancją rozrywającą warstwę tlenku na metalu korzystnie ze związkami rtęci, przy czym sól pirydyniową stosuje się w mieszaninie in situ, bądź też do mieszaniny reakcyjnej dodaje się związek, który reagując z pirydyną daje sól pirydyniową.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako sól pirydyniową stosuje się sól pirydyny i mocnego kwasu, zwłaszcza chlorowodoru lub bromowodoru.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako sól pirydyniową stosuje się czwartorzędową sól pirydyny i chlorowcowęglowodoru korzystnie o wzorze $R-CH_2$ -chlorowiec, w którym **R** oznacza alkil, alkenyl, lub alkiloaryl a chlorowcem jest chlor lub brom.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, **znamienny tym**, że jako sól pirydyniową stosuje się sól pirydyny bez podstawników.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, **znamienny tym**, że do reakcji metalu z pirydyną stosuje się magnez lub glin.