



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 07.03.69 (P. 161 692)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.74

Opis patentowy opublikowano: 20.12.1977

MKP C07d 31/24
C07d 31/40

Int. Cl².
C07D 213/22

CZYTELNIJA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

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

Sposób wytwarzania dwupirydyli

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dwupirydyli przez utlenienie odpowiednich podstawionych pirydyny.

Znane są różne sposoby wytwarzania dwupirydyli, lecz procesy te różnią się całkowicie od nowego sposobu, będącego przedmiotem wynalazku. W znanych sposobach, np. opisanych w brytyjskich patentach nr nr 956854, 963441 i 1030154, dwupirydydyle wytwarza się przez poddanie reakcji pirydyny z metanolem i utlenienie otrzymanego kompleksu pirydyny z metalem.

Stwierdzono, że dwupirydydyle wyłączając 3,3'-dwupirydydyle, można uzyskać w prosty sposób i z dużą wydajnością z odpowiedniej podstawionej pirydyny przez utlenienie w fazie gazowej, stosując do reakcji tlen cząsteczkowy, korzystnie w postaci rozcieńczonego gazu i w obecności katalizatora.

Sposób według wynalazku polega na tym, że odpowiednią podstawioną pirydynę utlenia się w fazie gazowej za pomocą tlenu cząsteczkowego, przy czym jako podstawioną pirydynę stosuje się pochodną pirydyny, w której podstawnikiem jest grupa piperydylowa lub grupa o ogólnym wzorze $-C(R/R_9)$ (R_{10}), w którym R oznacza atom wodoru lub chloru lub grupę hydroksylową, niższą grupę alkoksylową albo aminową, R_9 oznacza grupę o wzorze $-CH_2CH$ lub grupę o ogólnym wzorze $-CH_2CON(R_5)$ (R_6) albo o ogólnym wzorze $-CH_2CH_2N(R_7)$ (R_8), w których to wzorach R_5 , R_6 , R_7 i R_8 oznaczają atom wodoru lub niższą grupę alkilową, albo alkenową, a R_{10}

2

oznacza grupę określoną symbolem R_9 lub grupę o ogólnym wzorze $-CH_n/R_{1/2-n}CH_m(XR_2)_m$, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki, n oznacza wartość liczbową 0, 1 lub 2, m oznacza wartość liczbową 1 lub 2, a R_1 i R_2 oznaczają atom wodoru lub niższą grupę alkilową albo alkenową.

W pochodnych pirydyny podstawnik może występować w pozycji 2, 3 lub 4 pierścienia pirydynowego.

Reakcję korzystnie prowadzi się w obecności amoniaku w ten sposób, że podstawioną pirydynę, użytą jako związek wyjściowy, ogrzewa się w fazie gazowej z tlenem i korzystnie amoniakiem w temperaturze powyżej 250°C, korzystnie w temperaturze 350—450°C, np. w temperaturze około 380°C, zazwyczaj w obecności katalizatora, takiego jak tlenek glinu, dwutlenek krzemu, tlenek glinokrzemowy, tlenek magnezu, tlenek chromu lub ich mieszaniny. Katalizatory mogą zawierać platynę i/lub pallad, w postaci metalicznej lub tlenków, subtelnie rozdrobionej. Szczególnie odpowiednie są katalizatory stosowane w reakcjach odwodorniania, np. nikiel, kobalt, miedź, chrom lub chromit miedziowy. Korzystnie jest aby mieszanina reakcyjna zawierała tlen, cząsteczkowy w postaci rozcieńczonego gazu, np. powietrza, może być jednak użyta każda inna mieszanina gazowa zawierająca tlen cząsteczkowy.

Związek wyjściowy może być przeprowadzany w fazę gazową przez zwykłe odparowywanie w odpowiedniej temperaturze, korzystnie jednak przez do-

zowanie produktu wyjściowego na gorącą powierzchnię, np. do odparowalnika lub bezpośrednio do gorącego katalizatora podczas poddawania związku wyjściowego reakcji z tlenem w obecności amoniaku. Niektóre z produktów wyjściowych, ze względu na ich gęstość i lepkość lub postać stałą w zwykłych temperaturach, dogodnie rozpuszcza się przed odparowywaniem w odpowiednim rozpuszczalniku, takim jak woda i alkohol, szczególnie niższy alkohol alifatyczny, zwłaszcza metanol.

Dwupirydyłe wytwarzane sposobem według wynalazku mogą być wyodrębnione z mieszaniny poreakcyjnej w znany sposób, np. przez oddestylowanie i ekstrakcję rozpuszczalnikami i/lub frakcyjną destylację, ewentualnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Jeśli w produkcie reakcji przy wytwarzaniu 4,4'-dwupirydyli występuje woda, dwupirydyłe mogą być wydzielone przez odfiltrowanie.

Proces można prowadzić jedno- lub dwufazowo sposobem okresowym, lecz korzystniejszy jest sposób ciągły. Sposób ten szczególnie jest odpowiedni do wytwarzania 4,4'-dwupirydyli, jakkolwiek inne izomery, np. 2,2'-2,4'-, 2,3'- i 3,4'-dwupirydyłe mogą być również otrzymywane przy użyciu odpowiedniego produktu wyjściowego.

W sposobie według wynalazku stosuje się jako związki wyjściowe podstawione pirydyny o ogólnym wzorze 1, w którym R, R₉ i R₁₀ mają wyżej podane znaczenie oraz zawierające ponadto jeden lub kilka podstawników, np. grupę alkilową, przy jednym lub kilku innych atomach węgla pierścienia pirydyniowego.

Innymi podstawionymi pirydynami stosowanymi w sposobie według wynalazku są związki o ogólnym wzorze 1, w którym R, R₉ i R₁₀ mają wyżej podane

znaczenie, lecz zawierające podstawnik przy atomie azotu i są podstawionymi N-tlenkami pirydyny.

Przykład I—IX. Proces przemiany podstawionych pirydyny w dwupirydyłe prowadzono w szklanym reaktorze w kształcie rury pionowej o średnicy wewnętrznej około 2,5 cm, wyposażonej w termoparę i częściowo wypełnionej katalizatorem w postaci pastylek, o grubości warstwy określonej niżej oraz pierścieniami nad złożem katalizatora, wypełniającymi niecałkowicie wolną przestrzeń reaktora. Reaktor szklany był umieszczony w piecu pionowym utrzymywanym w odpowiedniej temperaturze.

Podstawioną pirydynę po rozpuszczeniu w wodzie lub metanolu wprowadzano do górnej części reaktora i powstałe pary wskutek kontaktu z gorącymi pierścieniami Raschiga, po zmieszaniu z tlenem i amoniakiem w odpowiedniej proporcji, jak podano w tablicy, przepuszczono przez złożo katalizatora, przy czym w kilku przypadkach mieszaninę reakcyjną wprowadzano pod powierzchnię złoża katalizatora.

Mieszaninę poreakcyjną odprowadzano z reaktora i skraplano przez ochłodzenie, po czym kondensat poddano analizie metodą chromatograficzną gaz/ciecz, stosując technikę standardową. W przypadkach, gdy otrzymywano kondensat w postaci stałej, do analizy stosowano produkt reakcji w roztworze metanolu.

Jako katalizator stosowano tlenek glinu w postaci tabletek o wymiarze 3,2 mm × 3,2 mm, znany pod nazwą „Actal A”.

Warunki procesu oraz wydajność przemiany na odpowiedni dwupirydył podano w tablicy.

Tablica

Przykład	Podstawiona pirydyna	Katalizator		Składnik ciekły		Składnik gazowy		4,4'-dwupirydył (przemiana w %)
		Grubość warstwy (cm)	Temperatura °C	Czas dozowania (minuty)	Stężenie roztworu g/ml	Rozpuszczalnik	Powietrze NH ₃ ml/min.	
I	3-/4'-pirydylo/-1,1'-dwu- etoksy-5-dwumetyloamino pentan	7,62	360-420	51	1,3/20	CH ₃ OH	100 830	57
II	6-/4'-pirydylo/-8-dwume- tyloamino-3-oksyokta- -nol-1	7,62	350-390	100	2,6/50	H ₂ O/CH ₃ OH (2:1)	100 830	72
III	3-/4'-pirydylo/-5-dwume- tyloaminopentanol-1	7,62	330-360	50	4,5/30	CH ₃ OH	100 830	41
IV	3-/4'-pirydylo/-1,5- -dwu-/dwumetyloamino /-pentan	7,62	320-340	47	2,4/25	CH ₃ OH	100 830	39
V	3-/4'-pirydylo/-5-dwu- -metyloaminopentanol-1	7,62	330-363	70	4,7/18	CH ₃ OH	100 830	36
VI	3-/4'-pirydylo/-1,5-dwu- -/dwumetyloamino/-pentan	7,62	320-380	60	3,3/30	CH ₃ OH	100 830	34
VII	4-/4'-pirydylo/-piperidyna	7,62	340-405	70	2,08/25	CH ₃ OH	100 830	89
VIII	2-/3'-pirydylo/-piperidyna (Anzbesine)	7,62	337-401	52	1,9/25	H ₂ O/CH ₃ OH (1:1)	100 830	2,3'-dwu- pirydył 72
IX	4,4'-dwupirypirydylo- -3-/4'-pirydylo/-5-dwu- -etyloaminopentanol-1	7,62	370-415	30	4,7/18	CH ₃ OH	400 +400 N 2 —	15

Wymienione w tablicy otrzymane związki stanowią główne produkty reakcji, jednakże w kilku przykładach zidentyfikowano również inne związki, wymienione poniżej:

Przykład	Inne związki
III	4-/4'-pirydylo/-czerowodoropiran (19%) oraz N-metylo-4-/4'-pirydylo/-piperydyna;
IV	N-metylo-4-/4'-pirydylo/-piperydyna;
V	4-/4'-pirydylo/-czerowodoropiran oraz N-etylo-4-/4'-pirydylo/-piperydyna;
VI	N-etylo-4-/4'-pirydylo/-piperydyna;
VIII	2'- lub 3-metylo-2,3'-dwupirydyli oraz
IX	5-metylo-2,3'-dwupirydyli

Zastrzeżenia patentowe

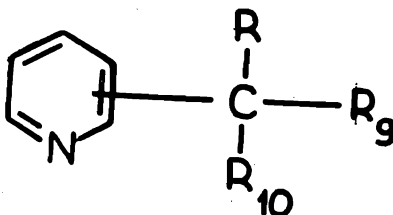
1. Sposób wytwarzania dwupirydyli, wyłączając 3,3'-dwupirydyli, **znamienny tym**, że odpowiednią podstawioną pirydynę utlenia się w fazie gazowej

za pomocą tlenu cząsteczkowego, przy czym jako pozbawioną pirydynę stosuje się pochodną pirydyny w której podstawnikiem jest grupa piperydynowa lub grupa o ogólnym wzorze $-C(R)(R_9)(R_{10})$, w którym R oznacza atom wodoru lub chloru lub grupę hydroksylową, niższą grupę alkoksylową albo aminową, R_9 oznacza grupę o wzorze $-CH_2CN$ lub grupę o ogólnym wzorze $-CH_2CON(R_5)(R_6)$ albo o ogólnym wzorze $-CH_2CH_2N(R_7)(R_8)$, w których to wzorach R_5 , R_6 , R_7 i R_8 oznaczają atom wodoru lub niższą grupę alkilową albo alkenową, a R_{10} oznacza grupę określoną symbolem R_9 lub grupę o ogólnym wzorze $-CH_n(XR_1)_{2-n}CH_m(XR_2)_{2-m}$, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki, n oznacza wartość liczbowa 0, 1 lub 2, m oznacza wartość liczbowa 1 lub 2, a R_1 i R_2 oznaczają atom wodoru lub niższą grupę alkilową, albo alkenową.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności amoniaku.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 250—450°C.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności tlenu cząsteczkowego.



WZÓR