



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

57968

Patent dodatkowy  
do patentu.

Zgłoszono: 26.V.1966 (P 114 762)  
Pierwszeństwo: 28.V.1965 dla zastrz. 1,  
3, 4, 6—11 i 13  
13.V.1966 dla zastrz. 2,  
5 i 12  
Wielka  
Brytania

Opublikowano: 6.IX.1969

Kl. 12 p, 1/01

MKP C 07 d 31/40

UKD

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

## Sposób wytwarzania N,N'-dwupodstawionych soli 4,4'-dwupirydyliowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania soli dwupirydyliowych w szczególności N,N'-dwupodstawionych soli 4,4'-dwupirydyliowych.

Wiadomo, że dwu-czwartorzędowe sole 4,4'-dwupirydyli są użytecznymi środkami chwastobójczymi, wytwarzanymi przez czwartorzędowanie 4,4'-dwupirydyli. Również wiadomo, że N,N'-dwubenzylloczterowodorodwupirydyli można utlenić jodem i przeprowadzić w sól N,N'-dwubenzylpirydyliową. Jednak wymieniony proces przebiega z niską wydajnością, ponieważ w wyniku rozszczepienia wiązania łączącego dwa pierścienie pirydynowe, znaczna część produktu wyjściowego ulega przemianom w benzyliową sól pirydyniową.

W brytyjskim opisie pat. nr 1073081 oraz w polskim opisie pat. nr 54285 podano sposoby wytwarzania soli N,N'-dwupodstawionych-4,4'-dwupirydyliowych przez utlenienie N,N'-dwupodstawionych-4,4'-dwupirydyli za pomocą organicznych związków utleniających, szczególnie chinonów.

Obecnie stwierdzono, że działając związkami zawierającymi labilny atom chlorowca na N,N'-dwupodstawione czterowodorodwupirydyli, można z dobrymi wydajnościami otrzymywać sole N,N'-dwupodstawione-4,4'-dwupirydyliowe.

Sposobem według wynalazku wymienione wyżej sole otrzymuje się przez traktowanie N,N'-dwupodstawionych czterowodoro-4,4'-dwupirydyli związkiem organicznym, zawierającym labilny atom chlorowca, z wyłączeniem fluoru.

2

W sposobie według wynalazku dogodnie stosuje się czterowodorodwupirydyli bliżej określone w brytyjskim opisie patentowym nr 1073081, np. czterowodorodwupirydyli zawierające grupę alkilową lub karbamyloalkilową, a w szczególności metylową lub N,N'-dwupodstawioną grupę karbamyloalkilową z podstawnikami przy atomach azotu. Innymi odpowiednimi N,N'-dwupodstawionymi czterowodoro-4,4'-dwupirydyliami są takie pochodne, które zawierają obojętne podstawniki, np. grupy alkilowe przy atomach węgla pierścienia pirydynowego.

Jako związek organiczny, zawierający labilny atom chlorowca można stosować każdy związek chlorowcoorganiczny, który może usunąć wodór z czterowodorodwupirydyli, np. związek w którym energia dysocjacji wiązania między węglem i chlorowcem jest niższa od około 70 kcal/mol. Do związku tego typu należą takie związki organiczne, w których chlorowec występuje przy atomie węgla, który sam jest przyłączony do grupy odciągającej elektron lub do innego atomu chlorowca. Labilny atom chlorowca nie jest koniecznie bezpośrednio związany z grupą odciągającą elektron, może być związany z atomem węgla, który jest z kolei związany z grupą odciągającą elektron lub z drugim atomem chlorowca. Grupą odciągającą elektron lub atomem chlorowca związanym z atomem węgla, do którego przyłączony jest labilny atom chlorowca, może być np.

—CHal<sub>3</sub>, (gdzie Hal=Cl, Br lub J), =CO oraz —F, —Cl lub —Br.

Stwierdzono, że korzystnie stosuje się ciekłe lub stałe związki organiczne, a zwłaszcza o nie więcej niż 4 atomach węgla. Atomy bromu lub jodu związane bezpośrednio z węglem są bardziej labilne od atomów chloru i dlatego związki organiczne zawierające wymienione chlorowce działają o wiele skuteczniej od pochodnych zawierających chlor.

Ze względów ekonomicznych celowo stosuje się jednak pochodne chlorowe. Ogólnie zaleca się stosowanie związków węgla całkowicie podstawionych atomami chlorowca, wyłączając czterofluorek węgla, przy czym korzystnie stosuje się chlorowcopochodne nie zawierające fluoru, takie jak czterochlorek i czterobromek węgla, bromotrójchlorometan lub dwuchlorobromometan. Również można stosować takie związki jak bromoform, jodoform, jodek metylenu, sześciochloroetan, sześciochloropropen, 1,1,1-trójfluoro-2,2-dwubromo-2-chloroetan i sześciochloroaceton. Stwierdzono, że w wyniku stosowania chloroformu, dwuchloru metylenu, chlorku benzylidynu i chlorobenzenu, żądany produkt otrzymuje się w bardzo niskich wydajnościach.

W zasadzie sposób przeprowadzania reakcji między czterowodorodwupirydylem i związkiem organicznym zawierającym labilny atom chlorowca jest bardzo prosty i sprowadza się do zwykłego zmieszania obu reagentów.

Jednak ze względu na możliwość bardzo gwałtownego przebiegu tej reakcji i wynikające stąd trudności jej kontrolowania, w poszukiwaniu środków zwalniających przebieg reakcji stwierdzono, że korzystne jest prowadzenie procesu w roztworze obojętnego rozpuszczalnika. Odpowiednimi rozpuszczalnikami są takie, w których rozpuszczeniu ulega zarówno N,N'-dwupodstawiony czterowodorodwupirydył, jak i związek halogenoorganiczny. Takimi rozpuszczalnikami są etery, np. eter etylowy, czterowodorofuran, 1,2-dwumetoksyetan, dwu-(2-metoksyetylo)eter i 1,4-dioksan, ketony, np. aceton, węglowodory, np. benzen i heksan, zasady organiczne, np. węglowodory halogenowe, odmienne od tych, jakie użyto jako składniki w reakcji z czterowodorodwupirydylem, w szczególności chlorowane węglowodory, np. chlorobenzen, chloroform i chlorek metylenu, amidy, szczególnie trzeciorzędowe alkiloamidy, np. formamid, sulfotlenki, np. dwumetylosulfotlenek lub nityle, np. acetonityl. Zaleca się rozpuszczenie czterowodorodwupirydyłu i związku organicznego, zawierającego labilny atom chlorowca, w tym samym rozpuszczalniku, ponieważ ten sposób postępowania eliminuje trudności, jakie nieodłącznie towarzyszą stosowaniu mieszanych rozpuszczalników.

Stężenie czterowodorodwupirydyłu wynosi korzystnie powyżej około 0,75 mola/litr, natomiast stężenie związku organicznego, zawierającego labilny atom chlorowca, np. czterochlorku węgla, może być powyżej około 0,25 mola/litr. Stosowanie tych reagentów w niższych stężeniach jest niedogodne, ponieważ powoduje konieczność wydzie-

lania N,N'-dwupodstawionych soli dwupirydyłowych z dużych ilości rozpuszczalnika.

Jeżeli jest to celowe, można jeden ze składników rozpuścić w wybranym rozpuszczalniku, natomiast drugi wprowadzić w stanie nierozcieńczonym, jednak jeśli stosuje się wysokie stężenia obu komponentów, wówczas należy zwracać uwagę na szybkość przebiegu reakcji, ponieważ gwałtownie przebiegająca reakcja powoduje rozkład produktu lub wytworzenie niepożądanych produktów ubocznych.

Związek halogenoorganiczny, zawierający labilny atom chlorowca, zaleca się stosować w takiej ilości, aby na każdą cząsteczkę czterowodorodwupirydyłu przypadają dwa labilne atomy chlorowca. Tak więc na 1 mol czterowodorodwupirydyłu, dla przeprowadzenia reakcji wymiany, należy użyć około 2 lub nieco więcej niż 2 mole związku organicznego, zawierającego w cząsteczce 1 labilny atom chlorowca. W wyniku użycia mniejszej ilości związku halogenoorganicznego, w mieszaninie reakcyjnej pozostanie pewna ilość nieprzereagowanego czterowodorodwupirydyłu i odwrotnie, zbyt duży nadmiar związku halogenoorganicznego będzie nie wykorzystany.

Temperatura, w której prowadzi się reakcję, zależy od rodzaju i stężenia reagentów. Stwierdzono, że na ogół reakcja przebiega w zakresie temperatury —55—70°C, korzystnie w temperaturze 0—50°C; wyższe temperatury powodują tendencję do rozkładu czterowodorodwupirydyłu, a niższe powodują konieczność chłodzenia reagentów. Najodpowiedniejszy czas prowadzenia reakcji można ustalić prostym doświadczeniem i zależy on od rodzaju użytych reagentów i temperatury reakcji. Stwierdzono jednak, że na ogół, jako minimum, optymalny czas reakcji wynosi 20—30 minut.

Mechanizm reakcji jest dotychczas nie wyjaśniony, wydaje się jednak, że labilny atom chlorowca w związku organicznym podstawiany jest jednym z atomów wodoru z czterowodorodwupirydyłu. Tak więc, jeśli użyje się w reakcji czterochlorku węgla, to w produktach reakcji stwierdza się obecność chloroformu i N,N'-dwupodstawionej soli dwupirydyliowej.

N,N'-dwupodstawioną sól dwupirydyliową można wydzielić z mieszaniny reakcyjnej metodami konwencjonalnymi, np. przez ekstrakcję mieszaniny reakcyjnej wodą lub rozcieńczonym, wodnym roztworem kwasu mineralnego, takiego jak kwas siarkowy, solny lub fosforowy. Następnie po rozdzieleniu fazy organicznej od fazy wodnej, sól N,N'-dwupirydyliową, odzyskuje się z fazy wodnej przez odparowanie wody i krystalizację.

Wynalazek ilustruje, lecz nie ogranicza następujący przykład, w którym wszystkie części i udziały procentowe podano w ilościach wagowych.

Przykład. Roztwór 16,55 g 1,1-dwumetylo-1,1',4,4'-czterowodorodwupirydyłu w obojętnym rozpuszczalniku miesza się z roztworem związku halogenoorganicznego z labilnym atomem chlorowca; w tym samym rozpuszczalniku ogrzewa do wymaganej temperatury i utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu ustalonego czasu. Następnie mieszaninę zadaje się wodnym roztworem kwasu solnego w ilości 7,3 g stężonego HCL w 200 ml

roztworu, oddziela fazę wodną i oznacza w niej metodą polarograficzną zawartość soli N,N'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowych.

W powyższy sposób powtarzano postępowanie, zmieniając związek halogenoorganiczny z labilnym

atomem chlorowca, rozpuszczalnik, stężenia reagentów oraz temperaturę i czas reakcji. Zmiany sposobu postępowania i uzyskane wyniki wydajności soli dwupirydyliowych w przeliczeniu na stosowany czterowodorodwupirydyd podano w tabeli.

Tabela

| Związek organiczny (A)<br>*)           | Masa (A)<br>w g | Rozpuszczalnik               | Objętość roztworu (A)<br>w ml | Objętość roztworu czterowodorodwupirydydu<br>w ml | Temp.<br>°C | Czas reakcji<br>godz. | Wydajność soli dwupirydyliowej w %<br>wyd. teoret. |
|----------------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|-------------|-----------------------|----------------------------------------------------|
| CCl <sub>4</sub>                       | 27              | eter etylowy                 | 600                           | 450                                               | -55         | 24                    | 19                                                 |
| "                                      | 27              | " "                          | 600                           | 450                                               | 35          | 1                     | 17                                                 |
| "                                      | 27              | " "                          | 600                           | 450                                               | 25          | 24                    | 18                                                 |
| "                                      | 27              | " "                          | 600                           | 450                                               | 35          | 18                    | 21                                                 |
| "                                      | 27              | dwubutylovyy<br>glikol       | 100                           | 100                                               | 35          | 24                    | 17                                                 |
| "                                      | 27              | dwuetylenowy<br>eter etylowy | 100                           | 100                                               | 35          | 24                    | 16                                                 |
| "                                      | 135             | " "                          | 600                           | 450                                               | 35          | 1                     | 18                                                 |
| "                                      | 135             | " "                          | 200                           | 200                                               | 35          | 1                     | 20                                                 |
| (Cl <sub>3</sub> C) <sub>2</sub>       | 41,8            | " "                          | 200                           | 200                                               | 35          | 1                     | 21                                                 |
| CH <sub>2</sub> J <sub>2</sub>         | 47,2            | " "                          | 200                           | 200                                               | 35          | 1                     | 13                                                 |
| CBr <sub>4</sub>                       | 58,5            | " "                          | 200                           | 200                                               | 35          | 1                     | 22                                                 |
| CCl <sub>3</sub> -CCl=CCl <sub>2</sub> | 44              | " "                          | 450                           | 600                                               | 20          | 1,5                   | 30                                                 |
| CCl <sub>3</sub> -CO-CCl <sub>3</sub>  | 46,6            | " "                          | 450                           | 200                                               | 25          | 0,5                   | 14                                                 |
| CHBr <sub>3</sub>                      | 44,5            | " "                          | 450                           | 200                                               | 25          | 1                     | 11                                                 |
| CF <sub>3</sub> CBr <sub>2</sub> Cl    | 35              | " "                          | 250                           | 600                                               | 35          | 1                     | 20                                                 |
| CHJ <sub>3</sub>                       | 69,3            | " "                          | 500                           | 500                                               | 35          | 1                     | 17                                                 |

\*) związek węglowy (A), zawierający labilny atom chlorowca

CCl<sub>4</sub> — czterochlorek węgla  
(CCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — sześciocloroetan  
CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub> — jodek metylenu  
CBr<sub>4</sub> — czterobromek węgla  
CHJ<sub>3</sub> — jodoform  
CCl<sub>3</sub>-CCl=CCl<sub>2</sub> — sześciocloropropen  
CCl<sub>3</sub>-CO-CCl<sub>3</sub> — sześciocloroaceton  
CHBr<sub>3</sub> — bromoform  
CF<sub>3</sub>CBr<sub>2</sub>Cl — 1,1,1-trójkfluoro-2,2-dwubromo-2-chloroetan

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania N,N'-dwupodstawionych soli 4,4'-dwupirydyliowych, **znamienny tym**, że N,N'-dwupodstawiony czterowodoro-4,4'-dwupirydyd poddaje się reakcji ze związkiem organicznym o nie więcej niż 4 atomach węgla, zawierającym labilny atom chlorowca związany z atomem węgla, który z kolei związany jest z grupą odciągającą elektron lub z drugim atomem chlorowca.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek organiczny stosuje się związek, w którym labilny atom chlorowca jest związany z atomem węgla wiązaniem o energii dysocjacji poniżej około 70 kcal/mol.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako związek organiczny stosuje się związek, w którym labilny atom chlorowca jest związany z atomem węgla związanym z kolei z grupą -CO lub -CHAl<sub>3</sub> lub z atomem F, Br lub Cl.

4. Sposób według zastrz. 1-3, **znamienny tym**, że jako związek organiczny stosuje się związek całkowicie podstawiony atomami chlorowca, wy-

łączając fluor, taki jak czterochlorek węgla lub czterobromek węgla.

5. Sposób według zastrz. 1-3, **znamienny tym**, że jako związek organiczny stosuje się bromotrójchlorometan, dwuchlorodwubromometan, bromoform, jodoform, jodek metylenu, sześciocloropropen, sześciocloroaceton lub 1,1,1-trójkfluoro-2,2-dwubromo-2-chloroetan.

6. Sposób według zastrz. 1-5, **znamienny tym**, że reakcję czterowodorodwupirydydu ze związkiem organicznym zawierającym labilny atom chlorowca prowadzi się w środowisku obojętnego rozpuszczalnika.

7. Sposób według zastrz. 1-6, **znamienny tym**, że jako obojętny rozpuszczalnik stosuje się eter, taki jak eter etylowy, czterowodorofuran lub dwu-(2-metoksyetylo)eter.

8. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako obojętny rozpuszczalnik stosuje się keton, węglowodór, ewentualnie chlorowcowany, pirydynę, amid lub sulfotlenek.

9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że w mieszaninie reakcyjnej stosuje się początkowe stężenie czterowodorodwupirydyli powyżej 0,75 mola/litr.

10. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że w mieszaninie reakcyjnej stosuje się początkowe stężenie związku organicznego powyżej 0,25 mola/litr.

11. Sposób według zastrz. 1—10, **znamienny tym**,<sup>10</sup>

że związek organiczny w stosunku do czterowodorodwupirydyli stosuje się w proporcji odpowiadającej 2 atomom labilnego chlorowca na 1 cząsteczkę czterowodorodwupirydyli.

12. Sposób według zastrz. 1—11, **znamienny tym**,<sup>5</sup> że proces prowadzi się w temperaturze —55—+70°C.

13. Sposób według zastrz. 1—12, **znamienny tym**, że sól dwupirydyliową wyodrębnia się ze środowiska reakcji przez ekstrakcję wodą.