



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

217697
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 213/61

(22) Prihlášené 09 07 81

(21) (PV 5275-81)

(40) Zverejnené 30 04 82

(45) Vydané 16 07 84

(75)
Autor vynálezu

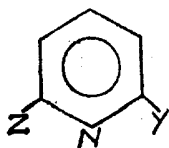
ŠTIBRÁNYI LADISLAV ing. CSc., POVAŽANEC FRANTIŠEK ing. CSc.,
RAJNIAKOVÁ OĽGA ing. CSc., KOVÁČ JAROSLAV prof. ing. DrSc.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob chlorácie 2-metylpyridínu v plynnej fáze

Vynález spadá do odboru organickej technológie. Rieši spôsob chlorácie 2-metylpyridínu v plynnej fáze, ktorý sa uskutočňuje tak, že sa v kontinuálnom chlorátore vedú pary 2-metylpyridínu, vody a chlóru suprúdné tak, aby molárny pomer chlóru k metylpyridínu bol 6:1 až 19:1 s výhodou 10:1 pri teplote 390 až 500 °C, s výhodou 460 až 490 °C.

Zlúčenina podľa vynálezu sa využíva ako prekurzor na syntézu 2-chlór-6-trichlórmetylpyridínu, prípadne na syntézu 2,6-disubstitovaných, iným spôsobom ťažko dostupných derivátov pyridínu.

Vynález sa týka spôsobu chlorácie 2-metylpyridínu v plynnej fáze, ktorým sa pripravujú chlоровané pyridíny všeobecného vzorca



kde Z predstavuje chlór alebo vodík a Y predstavuje chlórmetyl, dichlórmetyl a trichlórmetyl. Zlúčenina, kde Z je chlór a Y je trichlórmetyl sa využíva ako inhibítor rastu nitrifikačných organizmov v pôde (Goring C. A. Soil Science 93 211–218 (1962) Goring C. A. Soil Science 93 431–39 (1962)), kde veľmi priaznivo pôsobí na zvýšenie využitia dusíka z hnojív rastlinami, čím sa zvyšujú výnosy plodín bez zvyšovania nárokov na hnojenie.

Ostatné zlúčeniny, ktoré sú predmetom vynálezu, sa môžu využiť ako prekursor na syntézu 2-chlór-6-trichlórmetylpyridínu, prípadne na syntézu 2-6-disubstituovaných, iným spôsobom ťažko dostupných, derivátov pyridínu, ako napr. 6-chlórpyridín-2-karboldehydu.

Doposiaľ sa tieto zlúčeniny pripravovali chloráciou 2-pikolín hydrochloridu pri vysokej teplote plynným chlóróm (Taplín H. W. US pat. 3424754 CA 70 77806 1969). Chloráciou 2-pikolínu v zmesi s inertným rozpúšťadlom (Taplín H. W. US pat. 6420 833 CA 71 3279 1969), prípadne chloráciou 2-trichlórmetylpyridínu za katalýzy UV žiarenia (Kosorolov V. I. et al. Khim. Vysk. Energ. 12 81–3 1978).

Vo vynáleze je popísaný spôsob chlorácie 2-metylpyridínu v plynnej fáze, ktorého podstatou je, že v kontinuálnom chlorátore sa vedú pary 2-metylpyridínu, vody a chlóru súprúdne tak, aby molárny pomer chlóru k 2-metylpyridínu bol 6:1 až 19:1, s výhodou 10:1 a molárny pomer vodných pár k 2-metylpyridínu je 20:1, pri teplote 390 až 500 °C, s výhodou 460 až 490 °C.

Výhodou postupu podľa vynálezu je možnosť variáciou teploty a pomeru chlóru k 2-pikolínu v širokom rozmedzí meniť zloženie chloračnej zmesi a pripraviť veľmi jednoducho v jednom stupni s dobrým výťažkom 6-chlór-2-trichlórmetylpyridín. V ďalšom je predmet vynálezu objasnený na príkladoch bez toho, že by sa na tieto výlučne obmedzoval.

Príklad 1

106 ml 2-metylpyridínu sa zmiešalo s 394 ml destilovanej vody, čím sa získal vodný roztok 2-metylpyridínu, v ktorom koncentrácia 2-metylpyridínu bola 5 % molárnych. Roztok 2-metylpyridínu sa čerpal do odparovača rýchlosťou 0,195 M. V odparovači, vyhriatom na teplotu 350–400 °C sa vodný roztok skoro okamžite odparoval. Vzniknuté pary vody a 2-metylpyridínu sa viedli do zmiešavacieho nástavca, kde sa do prúdu pár zavádzal cen-

trálne chlór tak, aby došlo k čo najlepšiemu premiešaniu, chlór sa zavádzal rýchlosťou 1,66 M/h. Pomer chlóru k použitému 2-metylpyridínu je 8,48:1. Za zmiešavačom bol vlastný chloračný reaktor, tvorený vyhrievanou kremennou trubicou s objemom 62 cm³. Plyn po prejení cez chlorátor sa chladil v chladiči a nachlorované pyridíny sa získali extrakciou chloroformom zo zneutralizovanej vodnej fázy. Chloroformové extrakty sa zahustili a analyzovali plynným chromatografom na kolone OV 17 za použitia tepelného programu. Teplota chloračného reaktora sa menila v rozmedzí 440–490 °C.

Teplota °C	2-chlor-6-chlor-metylpyridín (% hmot)	2-dichlórmetylpyridín (% hmot)	2-trichlórmetylpyridín (% hmot)	2-chlor-6-dichlor-metylpyridín (% hmot)	2-chlor-6-trichlor-metylpyridín (% hmot)	Konverzia pyridínu (%)
440	21,4	18,2	27,5	25,9	5,6	48
470	0	3,5	20,9	18,9	54,6	75
490	0	2,2	17,8	1,8	67,0	85

Príklad 2

106 ml 2-metylpyridínu sa zmiešalo s 394 ml destilovanej vody, čím sa získal vodný roztok 2-metylpyridínu s vodou v molárnom pomere 1:20, takto pripravený roztok sa čerpal do odparovača rýchlosťou 0,127 M 2-metylpyridínu/h, kde sa pri teplote odparovača 350–400 °C skoro okamžite odparoval. Vzniknuté pary 2-metylpyridínu a vody sa v zmiešavacom nástavci, umiestnenom tesne pred vlastný chlorátor, zmiešavali s chlóróm, ktorý sa do reaktora privádzal rýchlosťou 2,045 M/h, takže pomer chlóru k použitému 2-metylpyridínu je 16:1. Chlorátor bol tvorený vyhrievanou kremennou trubicou. Po prejení pár cez chlorátor sa tieto v chladiči skondenzovali a nachlorované pyridíny sa z vodnej fázy získali extrakciou chloroformom. Chloroformové extrakty sa zahustili a analyzovali plynnou chromatografiou na kolone OV-17 za použitia tepelného programu. Teplota chlorátora sa menila v rozmedzí 425 až 457 °C.

Teplota °C	2-chlor-6-chlor-metylpyridín (% hmot)	2-dichlórmetylpyridín (% hmot)	2-trichlórmetylpyridín (% hmot)	2-chlor-6-dichlor-metylpyridín (% hmot)	2-chlor-6-trichlor-metylpyridín (% hmot)	Konverzia pyridínu (%)
425	16,2	37,4	21,7	23	0	35
435	17,6	32,6	22,1	24,7	1,5	38
440	10,7	29,8	24,2	29,2	5,6	40
452	2,9	23,6	16,8	42,7	14,11	52
457	1,2	14,1	9,3	52,7	22,7	70

Príklad 3

Roztok 2-metylpyridínu s vodou v molárnom pomere 1:20 sa dávkoval analogicky ako v príklade 1 do odparovača rýchlosťou 0,195 M/hod. 2-metylpyridínu a k takto vzniknutým parám sa dávkoval chlór rýchlosťou 2,96 M/hod. Pomer chlóru k použitému 2-metylpyridínu je 15,2:1. Po spracovaní kondenzátor analogicky ako v príklade 1 a 2 sa získanú zmes analyzovala na plynnom chromatografe na kolone OV 17 za použitia tepelného programu. Teplota chloračného reaktora sa menila v rozmedzí 395 až 445 °C.

Teplota °C	2-chlor-6-chlor-metylpyridín (% hmot)	2-dichlormetylpyridín (% hmot)	2-trichlormetylpyridín (% hmot)	2-chlor-6-dichlor-metylpyridín (% hmot)	2-chlor-6-trichlor-metylpyridín (% hmot)	Konverzia pyridínu (%)
395	7,8	20,7	32,8	21,8	11,2	38
412	21,6	28,5	22,0	16,6	6,0	41
434	2,1	18,0	10,1	32,6	34,9	48
445	0,5	12,3	7,4	29,0	45,8	54

Príklad 4

Roztok 2-metylpyridínu s vodou v molárnom pomere 1:20 sa dávkoval do odparovača rýchlosťou 0,112 M/h 2-metylpyridínu. K vzniknutým parám vody a 2-metylpyridínu sa analogicky ako v príkladoch 1 a 2 prímiešaval chlór rýchlosťou 1,18 M/h. Pomer chlóru k použitému 2-metylpyridínu je 10,5:1. Po spracovaní kondenzátu ako v príklade 1 a 2 sa tento analyzoval plynovou chromatografiou. Teplota chloračného reaktora sa menila v rozmedzí 465–485 °C.

Teplota °C	2-chlor-6-chlor-metylpyridín (% hmot)	2-dichlormetylpyridín (% hmot)	2-trichlormetylpyridín (% hmot)	2-chlor-6-dichlor-metylpyridín (% hmot)	2-chlor-6-trichlor-metylpyridín (% hmot)	Konverzia pyridínu (%)
470	—	—	6,1	22,7	71,2	41
475	—	—	—	12,1	82,0	54
480	—	—	—	7,65	79,6	59
485	—	—	—	1,25	71,5	63

Príklad 5

Roztok 2-metylpyridínu v destilovanej vode v molárnom pomere 1:20 sa dávkoval do odparovača rýchlosťou 0,112–0,196 M/h a k vzniknutým parám sa pridával chlór rýchlosťou 1,18 M/h až 2,17 M/h. Chlorácia prebiehala analogicky ako v príklade 1 a 2 a zmes chlorovaných pyridínov sa po separácii analyzovala na plynovom chromatografe. Teplota chloračného reaktora sa udržiavala v rozmedzí 470–475 °C.

Cl ₂ : 2-pyridín	2-dichlormetylpyridín (% hmot)	2-trichlormetylpyridín (% hmot)	2-chlor-6-dichlor-metylpyridín (% hmot)	2-chlor-6-trichlor-metylpyridín (% hmot)	Konverzia 2-metylpyridín (%)
6 :1	7,2	31,6	29,5	29	43
8 :1	—	10,3	17,0	71,5	49
10,5:1	—	1,0	12,0	82,1	54
17 :1	—	2,6	28,6	68,0	26
19 :1	—	6,88	29,3	63,2	31

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob chlorácie 2-metylpyridínu v plynnej fáze vyznačujúci sa tým, že sa v kontinuálnom chlorátore vedú pary 2-metylpyridínu, vody a chlóru suprúdné tak, aby molár-

ny pomer chlóru k 2-metylpyridínu bol 6:1 až 19:1, s výhodou 10:1 a molárny pomer vodných pár k 2-metylpyridínu 20:1, pri teplote 390 až 500 °C, s výhodou 460 až 490 °C.