

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

56969

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 p, 1/01

Zgłoszono: 17.III.1966 (P 113 566)

Pierwszeństwo: 17.III.1965 Wielka
Brytania

MKP C 07 d 31/40

Opublikowano: 10.III.1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: Philip Brook Dransfield, Allan William Olle-
veant

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

Sposób wytwarzania dwupirydyli

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania dwupirydyli. W brytyjskim opisie patentowym nr 1.030.154 przedstawiono sposób wytwarzania dwupirydyli przez utlenienie produktu pośredniego, powstającego z oddziaływania rozpuszczonego metalu na pirydynę. W sposobie tym opisano szczegółowo prowadzenie procesu utleniania przez zastosowanie gazu utleniającego, na przykład powietrza lub powietrza wzbogaconego w tlen, w obecności ciekłego rozcieńczalnika organicznego, przede wszystkim eteru, korzystnie eterowych pochodnych glikolu. Wszystkie określone w ten sposób etery zawierają grupy alkoksy.

Obecnie stwierdzono, że w omawianym procesie można zastosować w stadium utleniania inne rozcieńczalniki ciekłe, poza eterami i alkoholem tetrahydrofurfurylowym.

W sposobie według wynalazku produkt przejściowy, powstający w reakcji rozpuszczanego metalu z pirydyną jest utleniany w środowisku rozcieńczalnika organicznego o wysokiej stałej dielektrycznej, korzystnie wyższej od 25. Utlenianiu poddaje się korzystnie produkt, utworzony z działania metalu, w postaci rozpuszczonej, na pirydynę.

Stwierdzono, że użycie ciekłego rozcieńczalnika o wysokiej stałej dielektrycznej znacznie ułatwia wytwarzanie dwupirydyli w stadium utleniania i poprawia wydajność ogólnej przemiany pirydyny w dwupirydyli w wymienionym procesie.

2

Stosowany w sposobie według wynalazku, rozcieńczalnik organiczny powinien być zasadniczo niereaktywny w stosunku do produktu reakcji metalu z pirydyną, jak również nie powinien reagować z tworzącymi się w stadium utleniania reagentami, na przykład z nadtlaniem sodu, uniemożliwiając tym powstawanie jakiegokolwiek kłopotliwego lub niebezpiecznego produktu ubocznego. Dlatego rozpuszczalnik ten nie powinien zawierać aktywnych atomów wodoru. Jako rozcieńczalniki organiczne, które można użyć w sposobie według wynalazku, wymienić należy w szczególności nitryle, przede wszystkim mononitryle alifatyczne, na przykład acetonitryl lub nitryl metylowy, o stałej dielektrycznej 37,5, sulfotlenki aromatyczne, na przykład dwumetylosulfotlenek, o stałej dielektrycznej 42,6 oraz amidy karboksylowe, w których oba atomy wodoru grupy amidowej podstawione są węglowodorem lub innymi podstawnikami. Jako przykłady takich amidów, w których do azotu amidowego nie są przyłączone atomy wodoru, wymienić można w szczególności dwu-N-podstawione pochodne amidów alifatycznych kwasów monokarboksylowych; odpowiednie związki obejmują pochodne formamidu, na przykład dwumetyloformamid, o stałej dielektrycznej 33 i piperydinoformyl, o stałej dielektrycznej 7, chociaż jeśli jest to korzystne, można zastosować także pochodne innych amidów, na przykład dwumetyloacetamid. Można użyć także

morfoliny, szczególnie samą morfolinę.

Ogólnie biorąc zaleca się stosowanie rozcieńczalnika, który jest ciekły w temperaturze stosowanej w reakcji. Możliwe jest jednak zastosowanie rozcieńczalnika, który jest stały w żądanej temperaturze reakcji, z zastrzeżeniem, że jest on rozpuszczalny w mieszaninie reakcyjnej, użytej w tym szczególnym przypadku. Przykładem tego jest zastosowanie mieszaniny rozcieńczalników, lub dodanie innych substancji, które mogą odpowiednio obniżyć temperaturę krzepnięcia pożądanego rozcieńczalnika.

Oprócz wyboru rozcieńczalnika organicznego, jak to wyżej omówiono, ogólne wymagania, sposób postępowania, warunki reakcji i tym podobne, jakie ma się zastosować w procesie, są zasadniczo te same, jakie opisano szczegółowo w brytyjskim opisie patentowym nr. 1.030.154.

Reakcji z metalem poddaje się pirydynę, lub alkilopirydynę, a jako metal stosuje się korzystnie metal alkaliczny, na przykład sól lub potas. Można zastosować także metale ziem alkalicznych, szczególnie wapiń. Metal rozpuszcza się w zasadniczo bezwodnym środowisku, korzystnie, zawierającym amoniak, ewentualnie stanowiącym sam ciekły amoniak lub mieszaninę ciekłego amoniaku z ciekłym, niereaktywnym, rozcieńczalnikiem, względnie rozcieńczalnik o wysokiej stałej dielektrycznej. Zazwyczaj metal rozpuszcza się w ciekłym amoniaku, po czym roztwór ten miesza się z rozcieńczalnikiem i pirydyną w dowolnej kolejności, a następnie utlenia się. Amoniak usuwa się przed procesem utleniania, ale nie jest to jednak istotne dla procesu.

Rozcieńczalnik o wysokiej stałej dielektrycznej może być stosowany w szerokim zakresie proporcji. Korzystnie stosuje się 4—10 części wagowych rozcieńczalnika na 1 część wagową produktu otrzymanego z reakcji metalu z pirydyną.

Utlennianie najlepiej prowadzi się w temperaturze poniżej 20°C, korzystnie poniżej 0°C, a zwłaszcza w temperaturze —20——30°C.

Sposób według wynalazku w porównaniu z dotychczas stosowanymi metodami, znacznie ułatwia prowadzenie procesu utleniania jak i umożliwia znaczną swobodę w wyborze rozcieńczalnika.

Wynalazek ilustrują, lecz nie ograniczają następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe a procenty procenty wagowe.

Przykład I. 70 g czystego sodu metalicznego rozpuszcza się w 1000 ml ciekłego amoniaku, w temperaturze —45°C. Do otrzymanego roztworu dodaje się powoli, mieszając 236,7 g suchej pirydyny (o zawartości wody 0,03%), przy czym wytwarza się ciemno-żółty produkt reakcji sodu z pirydyną. Zawieszinę rozcieńcza się 472 g N,N-dwumetyloformamidu, uprzednio oczyszczonego przez frakcjonowaną destylację.

Mieszaninę tę wprowadza się w czasie 2—2,5 godzin do 1021 g czystego N,N-dwumetyloformamidu, oziębionego do temperatury —25°C, bardzo energicznie mieszając (1500 obrotów/minutę) i przedmuchiując powietrzem w sposób ciągły, z prędkością objętościową 240 l/godzinę. Dodawanie zawiesziny reguluje się tak, aby zawartość tlenu

w wychodzącym strumieniu gazu wynosiła 4—6%, a temperatura roztworu, warunkowana szybkością odparowywanego amoniaku, utrzymywała się na poziomie —25°C.

Następnie pozostawia się mieszaninę reakcyjną do ogrzania do temperatury otoczenia i odparowania w ten sposób resztek amoniaku. Analiza otrzymanej pozostałości, stanowiącej ciemnobrązowy roztwór organiczny, z którego częściowo wytrąca się kłaczkowaty, ciemno-brązowy osad, wykazała: 6,2% 4,4-dwupirydyli i 5,3% pirydyny. Wydajność 4,4-dwupirydyli w przeliczeniu na zużytą pirydynę wynosi 94% teoretycznej wydajności. Po przesączeniu, destyluje się roztwór, odzyskując pirydynę a 4,4-dwupirydyli uzyskuje się przez destylację pozostałości, po usunięciu rozpuszczalnika. W tym celu 202,8 g mieszaniny reakcyjnej przesączono i osad przemyto 178 g N,N-dwumetyloformamidu. Cały przesącz, ważący 335 g zawierał według analizy 3,0% pirydyny i 3,3% 4,4-dwupirydyli, co odpowiadało 89% wydajności 4,4 dwupirydyli. 250 g tego przesączu destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem dla usunięcia rozpuszczalnika. Ostatnie ślady rozpuszczalnika usunięto przez dodanie 150 g wody i dalszą destylację.

Otrzymano 42 g produktu zawierającego 16,2% 4,4-dwupirydyli oraz 317,5 g destylatu o zawartości 1,8% pirydyny. 4,4-dwupirydyli otrzymano z wydajnością 84% w przeliczeniu na zużytą pirydynę.

Przykład II. Przy postępowaniu jak w przykładzie I, stosując różne rozcieńczalniki i różne stosunki rozcieńczalnika do pirydyny, otrzymano wyniki przytoczone w poniższej tabeli.

Tabela

Rozcieńczalniki	Stosunek rozcieńczalnika do pirydyny, wagowo	Wydajność 4,4 dwupirydyli	
		jako % wydajności w odniesieniu do sodu	jako % wydajności w odniesieniu do pirydyny
dwumetyloformamid	4 : 1	39,0	78
dwumetyloformamid	7 : 1	44,5	88
dwumetyloformamid	12 : 1	47,5	91
dwumetyloformamid	6 : 1	50,0	94
acetonitryl	8 : 1	32,5	95
acetonitryl	8 : 1	31,6	98
piperydinoformyl	8 : 1	11,6	26,5
dwumetylosulfotlenek	8 : 1	35	98
morfolina	8 : 1	28,4	92
morfolina	8 : 1	40,0	89

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwupirydyli przez utlenianie gazem utleniającym, na przykład powietrzem lub powietrzem wzbogaconym w tlen, w obecności ciekłego rozpuszczalnika

5

- organicznego, produktu powstającego w reakcji pirydyny i rozpuszczonego metalu, **znamienny tym**, że proces utleniania prowadzi się w obecności rozcieńczalnika o stałej dielektrycznej wyższej od 25.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozcieńczalnik organiczny stosuje się nityl alifatyczny.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako rozcieńczalnik organiczny stosuje się acetonityl.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozcieńczalnik organiczny stosuje się sulfotlenek alifatyczny.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako rozcieńczalnik organiczny stosuje się dwumetylosulfotlenek.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozcieńczalnik organiczny stosuje się amid karboksylowy, w którym oba atomy wodoru grupy amidowej podstawione są podstawnikami węglowodorowymi.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że

6

jako rozcieńczalnik organiczny stosuje się dwu-N-podstawiony amid alifatycznego kwasu monokarboksylowego.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako rozcieńczalnik organiczny stosuje się pochodną formamidu.
9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako rozcieńczalnik organiczny stosuje się N,N-dwumetyloformamid.
10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozcieńczalnik organiczny stosuje się morfoliny, szczególnie samą morfolinę.
11. Sposób według zastrz. 1—10, **znamienny tym**, że utlenianiu poddaje się produkt reakcji sodu z pirydyną.
12. Sposób według zastrz. 1—11, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi w się w temperaturze poniżej 20°C, korzystnie w temperaturze —20 do —30°C.
13. Sposób według zastrz. 1—12, **znamienny tym**, że na 1 część wagową produktu reakcji metalu z pirydyną stosuje się 4—10 części wagowych rozcieńczalnika organicznego.