



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57353

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 6.IV.1966 (P 113 908)

Pierwszeństwo: 7.IV.1965 Wielka Brytania

Opublikowano: 30.VI.1969

Kl. 12 p, 1/01

MKP C 07 d

34/40

UKD

Współtwórcy wynalazku: John Edward Colchester, John Hubert Entwisle

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

Sposób wytwarzania N,N'-dwupodstawionych czterowodoro-4,4'- -dwupirydyli

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania N, N'-dwupodstawionych czterowodoro-4, 4'-dwupirydyli.

Wodne roztwory soli N-metylopirydyniowej i kilku podobnych związków można redukować albo elektrolitycznie, albo amalgamatem sodu, wytwarzając w ten sposób odpowiednie N, N'-dwupodstawione czterowodoro-4, 4'-dwupirydyli. W wyniku redukcji otrzymuje się substancje oleiste albo ciała stałe. Jeżeli produkt wypada z roztworu w postaci oleistej, wówczas reakcja może być powolna i nie przebiegać do końca. Przyczyną tego zjawiska jest prawdopodobnie nagromadzenie się produktu w strefie redukcji. Produkt oleisty wykazuje również tendencje do oblepiania powierzchni metalu (np. amalgamatu) i nagromadzenie się, doprowadzając do polaryzacji w procesie elektrolitycznym, a ułatwiając tworzenie się emulsji rtęciowej w mieszaninie reakcyjnej przy redukcji amalgamatem. Jeżeli produktem reakcji jest związek stały, wówczas przy redukcji przeprowadzonej amalgamatem może dojść do pewnej, nawet i znacznej utraty rtęci, wywołanej porwywaniem kropelek rtęci przez produkt.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku odpowiednią N-podstawioną sól pirydyniową redukuje się w wodnym środowisku w obecności nie mieszającego się z nim ciekłego rozpuszczalnika, który nie reaguje z czynnikami stosowanymi w procesie redukcji, a w którym jest rozpuszczalny wytworzony produkt, przy czym korzystnie jako roz-

2

puszczalnik stosuje się węglowodór lub eter, np. benzen, toluen, ksylen, trójmetylobenzeny, heksan, izooktan, n-dekan, eter naftowy lub inne frakcje naftowe, eter etylowy, eter n-propylowy, czterowodorofuran, glikol dwubutyldwuetylenowy, względnie ich mieszaniny, jak również inne nie mieszające się z wodą rozpuszczalniki, nawet jeśli wykazują one pewne zdolności reagowania, (np. ulegania redukcji) z zastrzeżeniem, że reakcje te nie kolidują z przebiegiem procesu redukcji soli pirydyniowej lub nie wytwarzają produktów ubocznych, które utrudniałyby oddzielenie lub obniżały wydajność produktu końcowego.

Główną podstawą dla wyboru rozpuszczalnika jest zwykle jego temperatura wrzenia, która powinna być dogodna dla prowadzonych operacji. Korzystne jest, aby rozpuszczalnik miał ciężar właściwy poniżej 1, gdyż ułatwia to oddzielenie fazy rozpuszczalnika organicznego, zawierającego produkt końcowy, od fazy wodnej.

Sposób według wynalazku jest szczególnie korzystny w przypadkach, kiedy produkt reakcji jest substancją oleistą, jak również wówczas, kiedy materiałem wyjściowym jest sól N-alkilopirydyniowa, np. chlorek N-metylo- lub N-etylopirydyniowy. Proces ten stosuje się także w przypadku użycia jako materiału wyjściowego soli benzylopirydyniowej, lub soli pirydyniowej, posiadającej jako N-podstawnik karbamidoalkilowy, szczególnie podstawnik o wzorze $-R_1-CO-NR_2R_3$,

w którym R_1 oznacza rodnik węglowodorowy, zwłaszcza rodnik metylenowy, R_2 i R_3 oznaczają węglowodory, ewentualnie podstawione, względnie razem z atomem azotu, do którego są przyłączone, tworzą pierścień heterocykliczny.

Przykłady takich materiałów wyjściowych obejmują produkty, wytworzone w reakcji pirydyny z N, N'-dwupodstawionymi chloroacetamidami, na przykład N, N'-diuetylochloroacetamidem, N-(chloroacetylo)-piperidyną i N-(chloroacetylo)-3, 5-dwumetylomorfoliną. Jako sole, korzystnie stosuje się halogenki aczkolwiek, jeśli jest to celowe można wprowadzić inne aniony.

Redukcję można korzystnie prowadzić za pomocą amalgamatu metalu alkalicznego, szczególnie amalgamatu sodowego, przy czym korzystniejsze jest stosowanie amalgamatu w stanie ciekłym. Mieszaninę wodnego roztworu soli pirydyniowej, amalgamatu i rozpuszczalnika organicznego wytrząsa się aż do momentu osiągnięciażądanego stopnia reakcji, następnie mieszaninę reakcyjną odstawia się, po czym oddziela fazę rozpuszczalnika organicznego z zawartym w niej produktem. Fazę rtęciową (zużyty amalgamat) można także zregenerować i zastosować do ponownego użycia.

Redukcję można również prowadzić elektrolitycznie. Wysoką wydajność produktu jak i wydajność prądową uzyskuje się stosując jako elektrolit obojętne lub alkaliczne roztwory wodne N-podstawionej soli pirydyniowej, przy utrzymywaniu napięcia katodowego w granicach $\pm 0,2V$ wysokości napięcia polarograficznej półfali, stosowanego przy redukcji poszczególnych soli pirydyniowych. W przypadku redukcji soli N-metylopirydyniowej zaleca się utrzymywanie napięcia katodowego w zakresie $-1,45 \pm 0,2V$ względem nasyconej elektrody kalomelowej. Można osiągnąć całkowitą przemianę soli pirydyniowej na pochodną czterowodorodwupirydyłową bez spadku wydajności prądowej, jeśli prąd w czasie trwania elektrolizy będzie zmniejszany z taką szybkością, aby utrzymać napięcie w pożądanym zakresie. Dodanie do elektrolitu soli, mającej w roztworze wysoką przewodność, na przykład chlorku sodowego, poprawia przewodność elektrolitu i obniża zużycie energii elektrycznej (kilowatogodzin na jednostkę wyprodukowanego czterowodorodwupirydyłu).

Jako katodę można stosować korzystnie rtęć, chociaż można zastosować także inne metale, korzystnie o wysokim potencjale w stosunku do wodoru (na przykład miedź lub ołów).

W podanych sposobach redukcji można stosować dowolnie, odpowiednie stężenia, aż do stanu nasycenia, aczkolwiek zaleca się używanie roztworów bardziej stężonych niż bardziej rozcieńczonych. Jeśli dodaje się do roztworów dodatkowe sole, na przykład dla poprawienia przewodności w redukcji elektrolitycznej, należy wówczas uwzględnić możliwość obniżenia rozpuszczalności dodawanych soli przez wysokie stężenia soli pirydyniowych. Stwierdzona zależność między optymalnym stężeniem soli pirydyniowej, jak i dodawanej wskazuje, że stężenie soli dodawanej

(poza solą pirydyniową) powinno być utrzymywane poniżej granicy 5 moli.

Produkt reakcji, to jest czterowodorodwupirydył, jest w pewnych warunkach związkiem nietrwałym, dlatego też pomimo że reakcje prowadzi się przy różnych temperaturach, to jednak korzystne jest zastosowanie takiej temperatury, w granicach której produkt nie mógłby ulegać rozkładowi. Na ogół bardzo dogodna jest temperatura $20-30^\circ C$.

Produkty, wytworzone sposobem według wynalazku, są szczególnie przydatne do dalszej przemiany na drodze utleniania w odpowiednie sole N, N'-dwupodstawione-, 4'-dwupirydyłowe, zgodnie z brytyjskim opisem patentowym nr 1.073.081

Wynalazek ilustrują, lecz nie ograniczają następujące przykłady, w których podane części i udziały procentowe wyrażone są w stosunkach wagowych, o ile inaczej nie zaznaczono.

Przykład I. Używa się szklany elektrolizer z diafragmą, katodą rtęciową i anodą platynową.

Jako ciecz anodową (anolit) stosuje się 120 ml obojętnego, 5 molarnego, wodnego roztworu chlorku sodowego, a jako ciecz katodową (katolit) 100 ml 5 molarnego, wodnego roztworu chlorku sodowego, do którego dodano 20 g chlorku N-metylopirydyniowego. Elektrolizę prowadzi się w temperaturze około $20-25^\circ C$, w atmosferze azotu, przy natężeniu prądu $0,4A$ i katodowej gęstości prądowej $0,44 \text{ amp/cm}^2$. Produkt elektrolizy (N, N'-dwumetyloczterowodorodwupirydył) usuwa się w sposób ciągły z powierzchni katody przez dodawanie do katolitu łącznie 50 ml eteru etylowego, stosując łagodne mieszanie dla ułatwienia kontaktu elektrolitu z powierzchnią rtęci. W czasie elektrolizy mierzy się napięcie katody względem nasyconej elektrody kalomelowej i powoli podnosi się je z $-1,3$ wolta do $-1,6$ wolta w okresie 90 minut. Pod koniec tego okresu czasu, napięcie katodowe szybko wzrasta do poziomu $-1,9$ do $-2,0$ wolta, zaczyna się tworzyć amalgamat sodowy, wywołując stratę wydajności prądowej w tworzeniu czterowodorodwupirydyłu. Po przerwaniu procesu elektrolizy uzyskano N, N'-dwumetyloczterowodorodwupirydył w ilości 1,9 g, co odpowiada 90% wydajności prądowej. Przemiana chlorku metylopirydyniowego na czterowodorodwupirydył wyniosła 10%. Katolit można później zregenerować przez dodanie świeżej soli czwartorzędowej, tak aby zawierał on znowu 20 g chlorku metylopirydyniowego i elektrolizę można powtórzyć. Jeśli prowadzi się elektrolizę bez dodawania eteru w celu ciągłej ekstrakcji produktu, jak to wyżej opisano, katoda natychmiast polaryzuje się i zachodzi przemiana na dwumetyloczterowodorodwupirydył tylko w małym stopniu.

Przykład II. 100 ml obojętnego, wodnego roztworu, zawierającego 22,8 g (0.175 mola) chlorku N-metylopirydyniowego, 200 ml eteru etylowego i 715 g amalgamatu sodowego o zawartości 4 g (0.174 mola) sodu metalicznego, miesza się silnie przez 10 minut w atmosferze gazu obojętnego. Po zakończeniu reakcji oddziela się warstwę eterową, którą po wysuszeniu odsacza się (wszystkie operacje prowadzi się w atmosferze gazu obojęt-

nego), po czym oddestylowuje eter pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 16,2 g (0,086 mola) N, N'-dwumetyloczterowodoro-4, 4'-dwupirydyli. Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego oraz analiza elementarna wykazały wysoką czystość otrzymanego produktu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania N, N'-dwupodstawionych czterowodoro-4, 4'-dwupirydyli, przez redukcję wodnych roztworów N-podstawionych soli pirydyniowych, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się w środowisku wodnym w obecności nie mieszającego się z nim rozpuszczalnika organicznego, a w którym rozpuszczalny jest produkt reakcji.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalnik o ciężarze właściwym poniżej 1.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się eter.
4. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się węglowodór.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że

redukcję prowadzi się za pomocą amalgamatu metalu alkalicznego.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się za pomocą ciekłego amalgamatu sodowego.
7. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się elektrolitycznie.
8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że przy redukcji utrzymuje się napięcie katodowe równe napięciu polarograficznej połowy fali $\pm 0,2$ wolta stosowanego do redukcji soli pirydyniowej, a jako katolit stosuje się obojętny, lub alkaliczny, wodny roztwór soli pirydyniowej.
9. Sposób według zastrz. 7—8, **znamienny tym**, że jako materiał katodowy stosuje się rtęć.
10. Sposób według zastrz. 7—9, **znamienny tym**, że stosuje się katolit zawierający (jako dodatek do soli pirydyniowej) sól, wykazującą w roztworze wysoką przewodność i stężenie tej soli utrzymuje się poniżej 5 molarnego.
11. Sposób według zastrz. 1—10, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się w temperaturze 20—30°C.
12. Sposób według zastrz. 1—11, **znamienny tym**, że jako N-podstawioną sól pirydyniową stosuje się sól N-alkilopirydiniową.