



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 10.V.1962 (P 98 832)

Pierwszeństwo: 18.V.1961 dla zastrz. 2—10,
12—14
02.V.1962 dla zastrz. 1—11
Wielka Brytania

Opublikowano: 25.V.1965

Kl. 12 p, 1/01

MKP C 07 d

UKD

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

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

Sposób wytwarzania dwupirydyli

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania dwupirydyli.

Stwierdzono, że dwupirydyli można wytwarzać z dobrą wydajnością przez reakcję pirydyny i magnezu i utlenianie wytworzonego produktu. Stwierdzono dalej, że tak utworzona mieszanina dwupirydyli zwykle zawiera co najmniej 90% 4,4'-izomeru (to znaczy większą ilość, niż występująca w mieszaninach dwupirydyli, utworzonych z produktu reakcji pirydyny i sodu) i że wysokie wydajności dwupirydyli wytworzonych przy stosowaniu magnezu, można otrzymać w wielu przypadkach.

Tego rodzaju proces wytwarzania dwupirydyli jest przedmiotem wynalazku.

Magnez stosuje się w każdej postaci, korzystnie posiadającej dużą powierzchnię, na przykład w postaci wiórków lub proszku. Można stosować czysty magnez lub jego stop zawierający małe ilości innych metali. W celu ułatwienia reakcji powierzchnia magnezu powinna być bardzo czysta.

Reakcja magnezu i pirydyny zwykle bardzo powoli się zapoczątkowuje, dlatego korzystnie jest dodać do mieszaniny pirydyny i magnezu małą ilość inicjatora. Odpowiednimi inicjatorami są produkty, które mogą wzbudzać tworzenie się wolnych rodników. Takimi inicjatorami są zwłaszcza metale alkaliczne (na przykład lit, sód i potas), bardziej aktywne metale ziem alkalicznych (wapń, stront i bar) i chlorowce (zwłaszcza brom i jod).

2

Gdy inicjatorem jest metal, należy go stosować w postaci subtelnie rozdrobnionej, korzystnie w obojętnym rozcieńczalniku, który chroni powierzchnię metalu i zachowuje go w stanie aktywnym. Gdy inicjatorem jest chlorowiec, to można go stosować bezpośrednio lub w roztworze, na przykład w obojętnym rozcieńczalniku lub w pirydynie.

Korzystnie jest stosować zdyspergowany sód lub potas, jako inicjator, ponieważ są to szczególnie wydajne i łatwo dostępne inicjatory. Zawiesiny tych metali łatwo można otrzymywać znanymi metodami, na przykład przez mechaniczne lub nadźwiękowe mieszanie stopionego metalu w obojętnym rozcieńczalniku. Obojętny rozcieńczalnik można dobrać tak, żeby miał temperaturę wrzenia odpowiednią przy wytwarzaniu zawiesiny lub w następnych operacjach. Odpowiednimi rozcieńczalnikami są ciekłe (lub łatwo topniejące) węglowodory na przykład nafta i alkilowane benzeny.

Ilość inicjatora może być różna. Na ogół stosuje się w przybliżeniu co najmniej 1% korzystnie 2—5% wagowych w stosunku do wprowadzanego magnezu. W niektórych przypadkach mogą być potrzebne większe ilości, np. gdy magnez nie jest czysty lub gdy mieszanina pirydyna—magnez nie jest sucha, tak że w szczególnych okolicznościach mogą być wymagane ilości 10% lub więcej, w stosunku do magnezu. Mniejsze ilości są wystarczające wówczas gdy reagenty są bardzo czyste. Produkt reakcji magnezu i pirydyny jest również sku-

tecznym inicjatorem, tak, że gdy reakcja raz się już zacznie, nie potrzebne jest dalsze dodawanie inicjatora, ponieważ reakcja magnezu i pirydyny może się odbywać samorzutnie.

Reakcję magnezu i pirydyny można dogodnie prowadzić w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Poniżej temperatury 80°C reakcja zachodzi wolno. Chociaż można ewentualnie stosować wyższe lub niższe temperatury. Najkorzystniej prowadzi się proces pod ciśnieniem atmosferycznym, lecz również wyższe lub niższe ciśnienie może być ewentualnie stosowane. W celu uzyskania odpowiedniej szybkości i wydajności reakcji korzystnie prowadzi się reakcję w temperaturze 90–120°C.

Wymagany w procesie według wynalazku czas reakcji może być różny w zależności od stosowanych produktów i warunków reakcji i jest tym dłuższy, im temperatury reakcji są niższe. Reakcja może być zakończona w ciągu 5 minut lub w ciągu 12 godzin. Bardziej ostre i dłuższe warunki reakcji lub dłuższe ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej, po zakończeniu reakcji może modyfikować w pewnej mierze względne ilości izomerycznych dwupirydyli w produkcie. Na ogół krótsze okresy reakcji sprzyjają tworzeniu się izomeru 4,4'-dwupirydyli.

Proces można prowadzić w obecności rozcieńczalnika, którym korzystnie jest rozpuszczalnik dla dwupirydyli i produktu reakcji magnezu i pirydyny. Można stosować nadmiar pirydyny jako rozpuszczalnik. Zapobiega ona możliwości powlekania magnezu produktami reakcji, które mogłyby przeszkadzać dalszej reakcji.

Reakcje zachodzące podczas procesu według wynalazku nie są jasne. Wydaje się, że co najmniej dwa mole pirydyny są wymagane w stosunku do ilości atomów magnezu zużywanego w reakcji, jednak nadmiar pirydyny stosuje się korzystnie na przykład jako rozcieńczalnik. Reakcja może być przerwana w razie życzenia przed zużyciem całego magnezu. Pozostający nieprzereagowany magnez lub pirydyna nie konieczne muszą być usuwane przed utlenianiem produktu reakcji.

Mechanizm utleniania produktu reakcji magnezu i pirydyny jest szczególnie niejasny tak, że stosuje się termin „utlenianie” w sensie obejmującym każdy proces, który powoduje usunięcie wodoru lub elektronów z produktu reakcji magnezu i pirydyny. Utlenianie można prowadzić za pomocą tlenu lub jego mieszanin z obojętnym gazowym rozcieńczalnikiem na przykład azotem. W tym celu przepuszcza się tlen na przykład w postaci powietrza lub jakiejś innej mieszaniny tlenu i azotu przez produkt reakcji magnezu i pirydyny podczas energicznego mieszania, za pomocą mechanicznego mieszadła, w celu ułatwienia dokładnego zetknięcia gazu z cieczą. Stwierdzono, że utlenianie można także prowadzić stosując chlor sam lub w mieszaninie z obojętnym gazowym rozcieńczalnikiem.

Utlenianie można prowadzić w każdej pożądanej temperaturze. Optymalna temperatura w każdym szczególnym przypadku i czasie wymaganym do zakończenia utleniania, zależy od stosowanych warunków utleniania i można ją oznaczyć prostą próbą. Warunki utleniania nie powinny być zbyt

ostre, żeby nie spowodować strat przez nadmierne utlenianie. Zakończenie utleniania wskazuje zużycie wyliczonej ilości czynnika utleniającego, ustanie reakcji lub zmiana w zabarwieniu mieszaniny reakcyjnej (zwykle z granatowego w brązowy).

Stwierdzono, że korzystnie jest zmniejszyć lepkość mieszaniny reakcyjnej podczas stadium utleniania przez dodawanie ciekłego rozcieńczalnika, korzystnie przed rozpoczęciem utleniania. W nieobecności rozpuszczalnika tworzy się podczas utleniania galaretowata mieszanina, co może zapobiec dalszemu zachodzeniu utleniania. Takim rozcieńczalnikiem może być woda, na przykład w ilości 2 części wody na 1 część stosowanego magnezu. Innymi odpowiednimi rozcieńczalnikami są alkohole, na przykład metanol i węglowodory, poza tym pewne frakcje nafty i alkilowe benzeny. Korzystnie wybiera się rozcieńczalnik taki, który umożliwia uniknięcie strat przez tworzenie się niepożądanych produktów ubocznych wskutek reakcji z czynnikiem utleniającym, na przykład takim jak chlor.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku wytwarza się mieszanina izomerycznych dwupirydyli, przy czym głównymi składnikami jej są 2,2'-, 2,4'- 4,4'-izomery lub takie, jakie wynikają z budowy pirydyny zastosowanej jako produkt wyjściowy. Zwykle przeważa 4,4'-izomer.

Pirydyna stosowana w sposobie według wynalazku, powinna być możliwie wolna od podstawników lub zanieczyszczeń (np. piperidyna) które mogą brać udział w niepożądanych reakcjach ubocznych z magnezem lub inicjatorem. Proces według wynalazku jest szczególnie odpowiedni dla pirydyny. Można jednakże stosować pirydyny zawierające rodniki węglowodorowe (zwłaszcza rodniki alkilowe na przykład metylowy i (albo) etylowy) np. pikoliny i lutydynę.

Dwupirydydyle można wyosobnić z produktu ze stadium utleniania w znany sposób na przykład przez frakcjonowaną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, przez ekstrakcję organicznymi rozpuszczalnikami lub za pomocą połączenia tych metod, w zależności od tego, czy produktem pożądanym jest mieszanina wszystkich dwupirydyli, wytworzonych w reakcji, czy poszczególne izomery. Na ogół dwupirydydyle uwalnia się najpierw od większości nadmiaru pirydyny i zastosowanego lotnego rozcieńczalnika, przez wstępną destylację pod ciśnieniem atmosferycznym, a następnie od terpiirydyli i innych produktów przez frakcjonowaną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Jeżeli to jest pożądane, mieszaninę reakcyjną można ekstrahować rozpuszczalnikami w celu usunięcia obecnego wodorotlenku magnezu, przed lub po wstępnej destylacji i rozpuszczalnik ten usuwa się następnie przez destylację. Odpowiednimi rozpuszczalnikami do tego celu są chlorek metylu i benzen.

4,4'-dwupirydydyl można wyosobnić w zasadniczo czystej postaci z mieszaniny dwupirydyli przez przeprowadzenie go w chlorowodorek traktując roztwór suchym chlorowodorem w gorącym metanolu. Otrzymany roztwór oziębia się, przy czym wydziela się chlorowodorek 4,4'-dwupirydyli, który usuwa się przez odsączenie i przeprowa-

dza w wolny 4,4'-dwupirydydyl przez traktowanie alkaliem np. dwuwęglanem potasu, węglanem lub wodorotlenkiem sodu. Można również mieszane dwupirydydyle przeprowadzać w chlorowodorki np. przez rozpuszczenie w eterze i traktowanie suchym chlorowodorem, po czym utworzone mieszane chlorowodorki przemywa się etanolem, ażeby uwolnić dwuchlorowodorek 4,4'-dwupirydydu od bardziej rozpuszczalnych izomerów. Tego sposobu oczyszczania nie można stosować do wyższych polipirydyli np. terpiirydyli. Mieszane polipirydydyle można ekstrahować wprost z produktu utleniania rozpuszczalnikami np. eterem, po czym dwuchlorowodorek 4,4'-dwupirydydu wyosabia się w sposób wyżej opisany. 2,4'-dwupirydydyl można ekstrahować przez wykorzystanie jego większej rozpuszczalności w wodzie lub jego wyższej lotności, gdy destyluje się go z rozpuszczalnikami, np. chlorkiem metylenu, benzenem lub pirydyną.

Korzyści stosowania sposobu według wynalazku wynikają z szybkiej reakcji i łatwości jej regulowania, z bardzo dobrych wydajności dwupirydyli bez potrzeby stosowania wysoko reaktywowanego metalu alkalicznego takiego jak sód, do wytworzenia produktu reakcji. Ponadto stadium utleniania w sposobie według wynalazku można prowadzić łagodnie i łatwo, bez zakłóceń wynikających z tworzenia się galaretowatej mieszaniny reakcyjnej. Ma to szczególne znaczenie, gdy proces prowadzi się w skali przemysłowej.

Otrzymane dwupirydydyle są użytecznymi produktami pośrednimi w chemicznej syntezie, np. w wytwarzaniu środków ochrony roślin.

Wynalazek wyjaśniają następujące przykłady, które jednak nie ograniczają wynalazku. W przykładach podane są części i procenty wagowe.

Przykład I. 316 g pirydyny ogrzewano z 9,6 g wiórków magnezu w atmosferze azotu i gdy temperatura mieszaniny osiągnęła 115°C reakcja została zapoczątkowana przez dodanie subtelnie rozdrobnionej zawiesiny sodu (0,44 g metalicznego sodu w 2 cm³ trójmetylobenzenu). Ogrzewanie do wrzenia mieszaniny w atmosferze azotu kontynuowano w ciągu 2 i 1/2 godzin. Następnie mieszaninę oziębiono do temperatury 80°C, rozcieńczono 100 cm³ trójmetylobenzenu i przepuszczano powietrze w ilości 20 litrów na godzinę, w ciągu 9 godzin. Stwierdzono, że otrzymany produkt utleniania zawierał: 0,6% 2,2'-dwupirydydu, 0,3% 2,4'-dwupirydydu, 9,5% 4,4'-dwupirydydu.

Wydajność dwupirydydu wynosiła 62,5% teorii (w stosunku do magnezu, przyjmując, że magnez jest dwuwartościowy).

Podobne wyniki otrzymano powtarzając sposób postępowania, lecz stosując trzy- i 5, 1/2-krotną ilość zdespergowanego sodu.

Przykład II. 316 g pirydyny ogrzewano z 9,6 g wiórków magnezowych w atmosferze azotu i gdy temperatura mieszaniny osiągnęła 115°C, zapoczątkowano reakcję przez dodanie zawiesiny subtelnie rozdrobnionego sodu (0,44 g sodu metalicznego w 2 cm trójmetylobenzenu). Mieszaninę

reakcyjną ogrzewano do wrzenia w atmosferze azotu w ciągu 45 minut, po czym oziębiono do temperatury 90°C i dodano 15 cm³ wody. Następnie przepuszczono powietrze przez mieszaninę reakcyjną w ilości 25 litrów na godzinę w ciągu 3 i 1/2 godzin utrzymując w stadium utleniania temperaturę 90°C. Stwierdzono, że produkt utleniania zawierał: 1,3% 2,2'-dwupirydydu, 0,7% 2,4'-dwupirydydu, 9,4% 4,4'-dwupirydydu.

Wydajność dwupirydyli wyniosła 70% teorii (w stosunku do magnezu, przyjmując, że jest dwuwartościowy).

Podobne wyniki otrzymano, gdy powtórzono to postępowanie, lecz zastosowano potas zamiast sodu.

Przykład III. 395 części pirydyny i 12 części wiórków magnezowych ogrzewano razem do temperatury 90°C i zapoczątkowano reakcję przez dodanie 0,44 części metalicznego sodu w postaci subtelnie rozdrobnionej zawiesiny w przybliżeniu w 5-krotnej wagowo ilości trójmetylobenzenu. Następnie mieszaninę ogrzewano w ciągu 5 godzin w atmosferze azotu, po czym utleniano w sposób opisany w przykładzie II. Otrzymany produkt utleniania zawierał 0,2% 2,2'-dwupirydydu, 0,9% — 2,4'-dwupirydydu i 9,0% 4,4'-dwupirydydu.

Powtórzono tego rodzaju postępowanie z tą różnicą, że reakcję wzajemnego oddziaływania prowadzono w temperaturze 100°C w ciągu 2 godzin w atmosferze azotu. Otrzymano produkt utleniania zawierający 0,6% 2,4'-dwupirydydu, 9,2% 4,4'-dwupirydydu, nie zawierający 2,2'-dwupirydydu.

Przykład IV. 395 g pirydyny i 12 części wiórków magnezowych ogrzewano razem do temperatury 115°C i reakcję zapoczątkowano przez dodanie 1,7 części kawałków metalicznego litu. Mieszaninę ogrzewano w ciągu 1/2 godziny do temperatury 115°C w atmosferze azotu, po czym utleniano w sposób opisany w przykładzie II. Utworzony produkt utleniania zawierał 0,5% 2,2'-dwupirydydu, 0,6% 2,4'-dwupirydydu i 8,2% 4,4'-dwupirydydu.

Podobne wyniki otrzymano przez powtórzenie tego postępowania lecz stosując 0,4 części metalicznego litu i ogrzewając mieszaninę magnezu, pirydyny i litu do temperatury 115°C w ciągu 1 godziny.

Przykład V. Mieszaninę 25 części pirydyny (osuszonej nad wodorotlenkiem potasu i powtórnie destylowanej) i 1 części wiórków magnezu mieszano i ogrzewano do wrzenia w atmosferze suchego azotu. Następnie dodano 1,76 części bromu, po czym 3,33 części pirydyny i mieszaninę ogrzewano do wrzenia mieszając w ciągu 3 godzin. Mieszanina reakcyjna zabarwiła się na kolor brązowy, następnie zielony i w końcu granatowo-czarny. Mieszaninę utleniano w sposób opisany w przykładzie II. Otrzymany produkt utleniania zawierał 0,5% 2,2'-dwupirydydu, 0,2% 2,4'-dwupirydydu i 11,1% 4,4'-dwupirydydu.

Przykład VI. Mieszaninę 16,3 części pirydyny (osuszonej nad wodorotlenkiem potasu i po-

nownie przedestylowano) i 1 część wiórków magnezowych (świeżo struganych) mieszano i ogrzewano do wrzenia w atmosferze suchego azotu. Następnie dodano 0,5 części jodu i utworzoną mieszaninę ogrzewano w ciągu 5 godzin. Po jednej godzinie ogrzewania wystąpiło niebiesko-zielone zabarwienie. Następnie mieszaninę utleniono w sposób opisany w przykładzie II. Utworzony produkt utleniania zawierał 1,55% 4,4'-dwupirydyli.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwupirydyli, **znamienny tym**, że wprowadza się w reakcję pirydynę ewentualnie alkilowaną i magnez w podwyższonej temperaturze, otrzymany produkt poddaje się utlenianiu, po czym utworzone dwupirydyli wyosobnia w znany sposób.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję pirydyny i magnezu prowadzi się w obecności substancji wzbudzającej tworzenie się wolnych rodników w mieszaninie magnezu i pirydyny.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że reakcję pirydyny i magnezu prowadzi się w obecności rozcieńczalnika, który jest rozpuszczalnikiem dla dwupirydyli i produktu reakcji pirydyny i magnezu.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako inicjator stosuje się metal alkaliczny.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako inicjator stosuje się zawiesinę sodu lub potasu.

6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako inicjator stosuje się chlorowec.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako inicjator stosuje się brom lub jod.
8. Sposób według zastrz. 2—7, **znamienny tym**, że inicjator stosuje się w ilości co najmniej 1% wagowo w stosunku do magnezu znajdującego się w mieszaninie reakcyjnej.
9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że inicjator stosuje się w ilości 2—5% wagowo w stosunku do magnezu znajdującego się w mieszaninie reakcyjnej.
10. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze co najmniej 80°C.
11. Sposób według zastrz. 3—10, **znamienny tym**, że jako rozcieńczalnik stosuje się pirydynę.
12. Sposób według zastrz. 1—11, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się tlenem lub mieszaniną tlenu z obojętnym gazowym rozcieńczalnikiem.
13. Sposób według zastrz. 1—12, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się chlorem.
14. Sposób według zastrz. 1—13, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się w obecności ciekłego rozcieńczalnika, który zmniejsza lepkość mieszaniny.