

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 72627

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.03.1969 (P. 132532)

Pierwszeństwo: 02.04.1968 dla zastrz. 1—10,
13, 20—25; 23.12.1968 dla
zastrz. 11, 12, 14—19
Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1974

Kl. 12p,1/01

MKP C07d 31/40

Twórca wynalazku: John Francis Cairns

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

Sposób wytwarzania soli dwupirydyliowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania soli dwupirydyliowych oraz ich pochodnych, a zwłaszcza N,N'-dwupodstawionych soli dwupirydyliowych, przez utlenienie odpowiednich N,N'-dwupodstawionych-1,1'-dwuwodorodwupirydyli, wykazujących właściwości chwastobójcze.

Znany jest sposób wytwarzania N,N'-dwupodstawionych soli dwupirydyliowych przez utlenienie odpowiednich N,N'-dwupodstawionych-1,1', 4,4' (lub 1,1', 2,2')-czterowodorodwupirydyliowych, przy użyciu organicznych środków utleniających o potencjale utleniająco-redukującym bardziej dodatnim niż —1,48 V w odniesieniu do nasyconej elektrody kalomelowej, takich jak chinony lub chlorowane węglowodory, powodujących zanieczyszczenieżądanego związku uciążliwymi produktami ubocznymi utrudniającymi uzyskanie czystego produktu.

Obecnie stwierdzono, że można tych niedogodności uniknąć przez użycie jako związku wyjściowego N,N'-dwupodstawionego dwuwodorodwupirydyli, zamiast N,N'-dwupodstawionego czterowodorodwupirydyli, a jako środka utleniającego tlenu lub związku będącego akceptorem elektronów o potencjale utleniająco-redukującym w wodzie bardziej dodatnim niż —0,50 V w odniesieniu do nasyconej elektrody kalomelowej.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania soli dwupirydyliowych, stanowiących N,N'-dwupodstawione sole dwupirydyliowe, polegający na tym, 30

2

że odpowiedni N,N'-dwupodstawiony-1,1'-dwuwodorodwupirydyli poddaje się działaniu tlenu lub środka utleniającego, będącego akceptorem elektronu i wykazującego w wodzie potencjał utleniająco-redukujący bardziej dodatni niż —0,50 V w odniesieniu do nasyconej elektrody kalomelowej.

Reakcję dogodnie prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika dla N,N'-dwupodstawionego dwuwodorodwupirydyli. Odpowiednim rozpuszczalnikiem jest np. dwusiarczek węgla, eter i tioetery, np. eter dwuetylowy, czterowodorofuran, 1,2-dwumetoksyetan, eter dwu(2-metoksyetylowy), 1,4-dwuoksan i tiofen, ketony, np. aceton, węglowodory, np. benzen, toluen, ksyleny i heksan, zasady organiczne, np. pirydyna, chlorowcopochodne węglowodorów, a zwłaszcza chlorowane węglowodory, np. chlorobenzen, chloroform i dwuchlorek metylenu, amidy, zwłaszcza trzecziorzędowe alkiloamidy, np. dwumetyloformamid, sulfotlenki, np. sulfotlenek dwumetylowy, sulfony, np. sulfolan oraz nityle, np. acetonitryl, a także ich mieszaniny. Korzystnie stosuje się rozpuszczalnik lub mieszaninę rozpuszczalników takich, które nie mieszają się z wodą, ponieważ ułatwia to wyodrębnienie produktu reakcji przez rozdzielenie faz mieszaniny poreakcyjnej.

N,N'-dwupodstawiony dwuwodorodwupirydyli korzystnie stosuje się w roztworze o stężeniu 0,05—0,15 M/l, a środek utleniający w ilości 0,1—10 g na 100 ml mieszaniny reakcyjnej. Przy stosowaniu zbyt dużych stężeń reagentów, reakcja może przebiegać zbyt ener-

gicznie, prowadząc do częściowego rozkładu wytwarzanego produktu lub do powstawania ubocznych reakcji.

Optymalną temperaturę reakcji ustala się eksperymentalnie, w zależności od stężenia reagentu oraz użytego rozpuszczalnika i może być stosowana w szerokim zakresie, np. od -50°C — 200°C , korzystnie od 0 — 150°C , przy czym również można stosować temperaturę pokojową, w zależności od warunków. Czas reakcji również korzystnie ustala się eksperymentalnie i zależy od właściwości reagentów oraz temperatury reakcji, przy czym stwierdzono, że na ogół niezbędny czas reakcji powinien wynosić 20—30 minut w celu uzyskania optymalnej wydajności produktu.

W warunkach reakcji poniżej temperatury pokojowej, dla uzyskania optymalnej wydajności reakcja wymaga dłuższego czasu, np. dwóch dni.

Sposobem według wynalazku każdy izomer dwuwodorodwupirydyli można przeprowadzić odpowiednią sól dwupirydyliową. Jako przykład dwuwodorodwupirydyli szczególnie odpowiednich do przetworzenia na odpowiednią sól dwupirydyliową wymienia się N,N' -dwupodstawione- dwuwodorodwupirydyli zawierające podstawniki alkilowe lub karbamidoalkilowe, a zwłaszcza podstawnik metylowy, etylowy lub karbamidometylowy, umiejscowione przy atomach azotu pierścienia pirydyli. Sposób otrzymywania takich pirydyli, jak N,N' -dwupodstawione-dwu-wodoro-4,4' (lub 2,2')-dwupirydyli, również jest przedmiotem oddzielnego wynalazku.

Stosowane w sposobie według wynalazku dwuwodorodwupirydyli mogą być wytwarzane przez poddanie reakcji odpowiedniego czterowodorodwupirydyli z siarką lub z solą metalu zdolnego do występowania co najmniej w dwóch stanach wartościowości lub przez katalityczną redukcję czterowodorodwupirydyli z katalizatorem odwodnomniania, którym jest metal ewentualnie w postaci tlenku, a także przez poddanie reakcji z organicznym dwusiarczkiem.

Ze względu na łatwość utleniania się dwuwodorodwupirydyli do soli dwupirydyliowych, np. pod wpływem tlenu powietrza, zazwyczaj związki te są wytwarzane oraz przechowywane w atmosferze obojętnego gazu, np. azotu, jednak w celu przeprowadzenia tych związków w sole dwupirydyliowe, związków tych zazwyczaj nie wyodrębnia się z mieszaniny reakcyjnej, w której zostały one wytworzone.

Sole dwuwodorodwupirydyliowe można utleniać każdym czynnikiem utleniającym będącym akceptorem elektronu i charakteryzującym się wyżej określonym potencjałem utleniająco-redukującym. Przykładem odpowiednich nieorganicznych czynników utleniających jest siarczan ceru, korzystnie w środowisku kwaśnym, sole innych metali, zwłaszcza halogenki metali, bezwodniki nieorganicznych kwasów tlenowych, zwłaszcza dwu- i trójtlenek siarki, powietrze lub tlen w połączeniu z wodą, dwutlenek węgla i/lub kwas octowy, przy czym szczególnie dogodnym w procesie utleniania jest powietrze lub tlen. Również mogą być użyte organiczne czynniki utleniające, np. chinony, takie jak benzochinon, chloranil, antrachinon, oraz mieszaniny czynników utleniających.

N,N' -dwupodstawione sole dwupirydyliowe można wyodrębniać z mieszaniny reakcyjnej różnymi not-

malnie stosowanymi sposobami, np. przez ekstrakcję mieszaniny poreakcyjnej wodą lub roztworem wodnym kwasu, takiego jak kwas siarkowy, solny, fosforowy, lub octowy, następnie oddzielenie fazy wodnej od fazy organicznej, odparowanie wodą z fazy wodnej i krystalizację.

Wynalazek ilustrują nie ograniczając jego zakresu następujące przykłady.

Przykład I. Do roztworu 0,02 mola N,N' -dwumetylo-1,1'-dwuwodoro-4,4'-dwupirydyli w 50 ml toluenu wprowadzono w atmosferze azotu, przy mieszanii i utrzymywaniu temperatury 25°C , roztwór 7 g siarczanu ceru w 125 ml 1N roztworu kwasu siarkowego. Po wydzieleniu z otrzymanej mieszaniny fazy wodnej, roztwór wodny poddano analizie spektrofotometrycznej, stwierdzając 100% wydajność reakcji otrzymywania kationu N,N' -dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowego w przeliczeniu na użyty dwuwodorodwupirydyli.

Przykład II. Roztwór 0,02 mola N,N' -dwumetylo-1,1'-dwuwodoro-4,4'-dwupirydyli w 50 ml toluenu wprowadzono w atmosferze azotu do mieszanego roztworu 0,04 mola gazowego dwutlenku siarki w 50 ml acetonitrylu. Otrzymany osad wyodrębniono, rozpuszczono w wodzie i poddano analizie spektrofotometrycznej, stwierdzając 100% wydajności reakcji otrzymywania kationu N,N' -dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowego w przeliczeniu na użyty dwuwodorodwupirydyli.

Przykład III. Do roztworu 0,02 mola N,N' -dwumetylo-1,1'-dwuwodoro-4,4'-dwupirydyli w toluenie, wprowadzono stale mieszając i utrzymując temperaturę 25°C i atmosferę azotu 50 ml 5% roztworu wodnego kwasu octowego, następnie przez mieszaninę reakcyjną przepuszczano w ciągu 10 minut powietrze w ilości 50 l/godz. Otrzymany roztwór poddano analizie spektrofotometrycznej, stwierdzając 100% wydajności reakcji otrzymywania kationu N,N' -dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowego, w przeliczeniu na użyty dwuwodorodwupirydyli.

Przykład IV. Do roztworu 0,02 mola N,N' -dwumetylo-1,1'-dwuwodoro-4,4'-dwupirydyli w 50 ml toluenu, wprowadzono w atmosferze azotu małą ilość wody (10 ml), po czym przez otrzymany roztwór przepuszczano w ciągu 10 minut mieszaninę powietrza i CO_2 o stosunku objętościowym gazów jak 1 : 1, w ilości 50 ml/godz. Otrzymano kation N,N' -dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowy w wydajności 100% w przeliczeniu na użyty dwuwodorodwupirydyli.

Przykład V. Do roztworu 1 części wagowej N,N' -dwumetylo-1,1'-dwuwodoro-4,4'-dwupirydyli w 50 ml toluenu wprowadzono w atmosferze azotu, roztwór 2 części wagowych benzochinonu w 50 ml eteru dwumetylowego glikolu etylenowego, po czym zakwaszono roztworem wodnym 2 N kwasu siarkowego i otrzymaną warstwą wodną oddzielono od organicznego rozpuszczalnika. W warstwie wodnej analizą spektrofotometryczną stwierdzono obecność kationu N,N' -dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowego. Wydajność reakcji 70% w przeliczeniu na użyty dwuwodorodwupirydyli.

Przykład VI. Do roztworu 1 części wagowej N,N' -dwumetylo-1,1'-dwuwodoro-4,4'-dwupirydyli w 50 ml toluenu, dodano w atmosferze azotu 2 części wagowych chloranilu w 50 ml dwumetyloformamidu.

Otrzymany osad odsączono i zakwaszono wodnym roztworem 2 N kwasu siarkowego. Osad, zawierający zredukowany chloranil, odsączono i otrzymany roztwór poddano analizie. Wydajność reakcji 85% w przeliczeniu na użyty dwuwodorodwupirydył.

Przykład VII. Przygotowano N,N'-dwumetylo-1,1'-4,4'-czerwodorodwupirydył przez poddanie reakcji w atmosferze azotu 60 ml roztworu wodnego chlorku pirydyniowego o stężeniu 2,754 M/l, z 100 ml amalgamatu sodowego, zawierającego 0,4% wagowe sodu metalicznego. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną rozpuszczono w 200 ml eteru naftowego o temperaturze wrzenia 60–80°C, i 2 ml otrzymanego roztworu wkropiono w atmosferze azotu, w ciągu około 15 minut do 50 ml dwusiarczku węgla, zawierającego 3,0 g kwiatu siarczanego. Mieszaninę, stale mieszając, utrzymywano w temperaturze pokojowej w ciągu 2 dni, następnie w ciągu 3 godzin podwyższono temperaturę do 46°C, po czym ochłodzoną mieszaninę wiano w atmosferze azotu do 150 ml rozcieńczonego kwasu solnego i przedmuchano powietrzem a następnie odsączono w celu usunięcia siarki. Analiza kolorymetryczna roztworu wykazała 104 mg dwuchlorku N,N'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowego, co odpowiada 49% wydajności w przeliczeniu na użyty chlorek metylopirydyniowy.

Przykład VIII. Do roztworu N,N'-dwumetylo-1,1'-4,4'-czerwodorodwupirydyłu w 5 ml eteru naftowego, przygotowanego w sposób jak podano w przykładzie VII, wkropiono w atmosferze azotu roztwór 0,66 g siarki w 25 ml tiofenu i mieszano w ciągu 18 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie, utrzymując atmosferę beztlenną, produkt reakcji wiano do 150 ml rozcieńczonego kwasu solnego i przedmuchano powietrzem, po czym przesączono w celu usunięcia siarki. Analiza kolorymetryczna roztworu wykazała 250 mg dwuchlorku N,N'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowego, co odpowiada 47% wydajności w przeliczeniu na użyty chlorek metylopirydyniowy.

Przykład IX. Do mieszaniny 10 ml pirydyny i 10 ml roztworu N,N'-dwumetylo-1,1'-4,4'-czerwodorodwupirydyłu w toluenie, przygotowanego w sposób jak podano w przykładzie VII, lecz przy użyciu toluenu zamiast eteru naftowego dla rozpuszczenia produktu, wkropiono w atmosferze azotu w ciągu 15 minut, 25 ml nasyconego siarką roztworu pirydyny i mieszano w temperaturze pokojowej w ciągu 2 godzin. Mieszaninę poreakcyjną wiano do 150 ml rozcieńczonego roztworu kwasu solnego, utrzymując atmosferę beztlenną, po czym otrzymaną mieszaninę przedmuchano powietrzem i przesączono w celu usunięcia siarki. Analiza kolorymetryczna przesącza wykazała zawartość 414 mg dwuchlorku N,N'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyliowego, co odpowiada wydajności 39% w stosunku do użytego chlorku metylopirydyniowego.

Przykład X. Do mieszaniny złożonej z 60 ml cykloheksanu i 10 ml amalgamatu sodowego, zawierającego 0,45% metalicznego sodu, wkropiono w ciągu 30 minut w atmosferze azotu, stale mieszając, roztwór 2,1271 g bromku etylenodwupirydyniowego w 10 ml wody. Otrzymany roztwór N,N'-etyleno-1,1',2,2'-czerwodorodwupirydyłu przesączono i prze-

sącz zadano 20 ml dwusiarczku węgla, zawierającego 2,5 g siarki.

Mieszanie reakcyjną utrzymywano w temperaturze 46°C i mieszano w ciągu 18 godzin, a następnie, po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, utrzymując atmosferę beztlenną, wiano do 150 ml rozcieńczonego kwasu octowego, przedmuchano powietrzem i przesączono w celu usunięcia siarki. Analiza widmowa w ultrafiolecie wykazała 206 mg jonu N,N'-etyleno-2,2'-dwupirydyliowego, co odpowiada 18% wydajności w przeliczeniu na użyty bromek etylenodwupirydyniowy.

Przykład XI. Przygotowano roztwór N,N'-etyleno-1,1',2,2'-czerwodorodwupirydyłu w toluenie w sposób jak podano w przykładzie X, lecz zamiast cykloheksanu użyto jako rozpuszczalnik 10 ml toluenu. Do 20 ml ksyleny nasyconego siarką wprowadzono 10 ml otrzymanego wyżej roztworu toluenowego i utrzymując atmosferę beztlenną mieszano w ciągu 18 godzin w temperaturze 20°C.

Mieszaninę poreakcyjną wiano do 50 ml rozcieńczonego roztworu kwasu solnego i przedmuchano powietrzem, po czym przesączono w celu usunięcia siarki. Analiza widmowa w ultrafiolecie wykazała zawartość 40 mg dwuchlorku N,N'-etyleno-2,2'-dwupirydyliowego, co odpowiada 23% wydajności w przeliczeniu na użyty bromek etylenodwupirydyliowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania soli dwupirydyliowych, stanowiących N,N'-dwupodstawione sole dwupirydyliowe, **znamienny tym**, że odpowiedni N,N'-dwupodstawiony-1,1'-dwuwodorodwupirydył poddaje się działaniu tlenu lub środka utleniającego, będącego akceptorem elektronu i wykazującego w wodzie potencjał utleniająco-redukujący bardziej dodatni niż -0,50 V w odniesieniu do nasyconej elektrody kalomelowej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności rozpuszczalnika.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalnik organiczny.

4. Sposób według zastrz. 2 i 3, **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalnik nie mieszający się z wodą.

5. Sposób według zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w zakresie temperatury od -50 do 200°C.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w zakresie temperatury 0–150°C.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej.

8. Sposób według zastrz. 1–7, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności rozpuszczalnika i stosuje dwuwodorodwupirydył o stężeniu 0,05–0,15 M/l.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosuje się czynnik utleniający w ilości 0,1–10 g na 100 ml mieszaniny reakcyjnej.

10. Sposób według zastrz. 1–8, **znamienny tym**, że jako czynnik utleniający stosuje się tlen powietrza.

11. Sposób według zastrz. 1–9, **znamienny tym**, że jako czynnik utleniający stosuje się siarczan ceru.

12. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że jako czynnik utleniający stosuje się sól metalu.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że jako sól metalu stosuje się halogenek metalu.

14. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że jako czynnik utleniający stosuje się bezwodnik nieorganicznego kwasu tlenowego.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że jako bezwodnik nieorganicznego kwasu tlenowego stosuje się dwutlenek siarki.

16. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że jako czynnik utleniający stosuje się powietrze lub tlen w środowisku wodnym.

17. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że jako czynnik utleniający stosuje się powietrze lub mieszaninę tlenu z dwutlenkiem węgla.

18. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że jako czynnik utleniający stosuje się powietrze lub tlen w środowisku kwasu octowego.

19. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że jako czynnik utleniający stosuje się związek organiczny.

20. Sposób według zastrz. 1—19, **znamienny tym**, że jako dwuwodorodwupirydył stosuje się N,N'-dwupodstawiony-1,1'-dwuwodoro-4,4'-dwupirydył.

21. Sposób według zastrz. 1—19, **znamienny tym**, że jako dwuwodorodwupirydył stosuje się N,N'-dwupodstawiony-1,1'-dwuwodoro-2,2'-dwupirydył.

22. Sposób według zastrz. 20 i 21, **znamienny tym**, że jako N,N'-dwupodstawiony dwuwodorodwupirydył stosuje się dwuwodorodwupirydył N,N'-dwaalkilowy, taki jak N,N'-dwumetylowy.

23. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że jako N,N'-dwupodstawiony dwuwodorodwupirydył stosuje się dwuwodorodwupirydyn, w którym N,N'-dwupodstawnik jest dwuwartościowy rodnik organiczny.

24. Sposób według zastrz. 23, **znamienny tym**, że stosuje się dwuwodorodwupirydył, w którym dwuwartościowym rodnikiem organicznym jest rodnik alkenowy.

25. Sposób według zastrz. 20 i 21, **znamienny tym**, że stosuje się dwuwodorodwupirydył, w którym N,N'-dwupodstawnikiem jest rodnik karbamidoalkilowy, taki jak rodnik karbamidometylowy.