

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51018

Patent dodatkowy
do patentu: _____

Zgłoszono: 11. XI. 1963 (P 102 961)

Pierwszeństwo: 12. XI. 1962 Wielka
Brytania

Opublikowano: 21. III. 1966

Kl. 12 p, 1/01

MKP C 07 d

31/4

UKD



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

Sposób wytwarzania dwupirydyli

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania dwupirydyli. Znany jest sposób wytwarzania dwupirydyli polegający na tym, że poddaje się reakcji metal z pirydyną i utworzony produkt utlenia się.

Przy zastosowaniu tego sposobu wydajność dwupirydyli jest niska w stosunku do ilości użytej pirydyny i różni się znacznie od wydajności teoretycznej. Ze względu na wysoki koszt pirydyny pożądane jest uzyskiwanie maksymalnej wydajności.

Stwierdzono, że znaczne zwiększenie wydajności osiąga się prowadząc jednocześnie reakcję metalu z pirydyną i utlenianie tworzącego się produktu reakcji.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dwupirydyli polegający na prowadzeniu reakcji metalu i pirydyny w obecności czynnika utleniającego.

Metalem stosowanym w reakcji z pirydyną może być każdy metal reagujący z pirydyną, o ile wprowadzony do mieszaniny reakcyjnej nie będzie reagował z czynnikiem utleniającym. Właściwy dobór metalu zależy oczywiście od stosowanych pozostałych reagentów, zwłaszcza czynnika utleniającego i względnej reaktywności wzajemnej poszczególnych składników; dobór taki można ustalić za pomocą prostej próby. W procesie według wynalazku szczególnie odpowiednim metalem jest magnez.

Metal można stosować korzystnie bądź w zasad-

2

niczo czystej postaci, bądź ewentualnie w postaci stopów. Metal można stosować w każdej postaci o dużej powierzchni, np. jako wiórki, granulki, proszek lub błona. Aby reakcja zachodziła bez przeszkód, powierzchnia metalu winna być jak najczystsza.

Pirydyna stosowana w procesie według wynalazku powinna być możliwie wolna od wszelkich podstawników lub zanieczyszczeń (np. piperidyny), które mogłyby powodować jakies niepożądane reakcje uboczne z metalem lub inicjatorem. Sposób według wynalazku jest więc szczególnie korzystny przy zastosowaniu czystej pirydyny. Pirydyny zawierające rodniki węglowodorowe (zwłaszcza alkile jak metyl i (albo) etyl), np. pikoliny i lutydyny mogą być również stosowane, lecz jednakże są one zwykle słabiej reaktywne niż czysta pirydyna.

Jako czynnik utleniający stosuje się korzystnie czynnik zasadniczo bezwodny oraz nie łączący się gwałtownie z metalem. Odpowiednimi czynnikami utleniającymi są zatem tlen oraz jego mieszaniny z rozcieńczalnikami obojętnymi, takim jak azot i powietrze. Zasadniczo suchy gazowy czynnik utleniający, ewentualnie rozcieńczony, wprowadza się do mieszaniny metalu i pirydyny. Szczególnie dogodnym czynnikiem utleniającym jest organiczny nitrozwiazek, który ma tę zaletę, że nie włącza się łatwo do przebiegu reakcji, a więc można go dodawać do reakcyjnej mieszaniny me-

tal z pirydyną w nadmiarze w stosunku do ilości potrzebnej do utlenienia, który to nadmiar nie spowoduje jednak wejścia w reakcję. Nadmiar związku utleniającego służy jako użyteczny rozcieńczalnik i rozpuszczalnik produktów reakcji, głównie dwupirydyli.

Odpowiednimi nitrozwiązkami są nitropochodne węglowodorów aromatycznych, np. nitrobenzen i nitroalkany np. nitrometan i nitroetan. Korzystnymi związkami są nitroalkany ze względu na to, że powodują tworzenie się gazowych lub lotnych produktów ubocznych, które można łatwiej usunąć z mieszaniny reakcyjnej niż produkty uboczne utworzone z aromatycznych nitrozwiązków.

Reakcję prowadzi się korzystnie dodając czynnik utleniający do mieszaniny reakcyjnej metalu i pirydyny, zwłaszcza wtedy, gdy jako czynnik ten stosuje się nitroalkan. W niektórych przypadkach należy regulować prędkość dodawania czynnika utleniającego, aby zapobiec jego uczestniczeniu w reakcji metalu z pirydyną, na ogół wystarczy dodawać czynnik utleniający z taką prędkością, aby w mieszaninie reakcyjnej utrzymywała się mała ilość produktu reakcji metalu i pirydyny (który można zwykle rozpoznać po jego niebiesko-czarnym zabarwieniu). Tego rodzaju postępowanie zmniejsza do minimum ryzyko przedczesnego zahamowania reakcji zanim można już wyosobnić produkt końcowy z mieszaniny reakcyjnej.

Ze względu na różnorodność możliwych reakcji trudno jest ustalić całkowitą ilość czynnika utleniającego, którą należy zastosować. Na ogół stwierdzono, że korzystnie stosuje się czynnik utleniający w ilości wystarczającej do osiągnięcia charakterystycznego niebiesko-czarnego zabarwienia produktu reakcji metalu i pirydyny. Jeżeli zabarwienie to jest słabo widoczne, wystarczy zwykle dodawać czynnik utleniający aż do zakończenia reakcji, na którą wskazuje na przykład wydzielanie się ciepła.

Reakcja metalu i pirydyny zapoczątkowuje się zwykle powoli. Można ją zainicjować przez dodanie niewielkiej ilości inicjatora, zwłaszcza substancji zdolnej do wzbudzenia tworzenia się wolnych rodników w mieszaninie reakcyjnej, np. metali alkalicznych (np. litu, sodu lub potasu) i chlorowców (zwłaszcza bromu i jodu). Metale alkaliczne stosuje się korzystnie w rozdrobnionej postaci np. w postaci rozproszonej w rozcieńczalniku obojętnym. Jako inicjatory można również stosować halogenek alkilu lub czwartorzędową sól pirydyniową. Korzystnie zapoczątkowuje się reakcję dodając odpowiedni inicjator przed wprowadzeniem czynnika utleniającego, chociaż można to zrobić później, o ile inicjator i czynnik utleniający nie reagują ze sobą w widocznym stopniu. Reakcję metalu i pirydyny można dogodnie zainicjować za pomocą halogenku alkilu lub czwartorzędowej soli pirydyniowej w obecności aromatycznego nitrozwiązku, o ile ilość tego związku nie przekracza 0,08 mola, korzystnie, 0,06 mola na 1 mol pirydyny.

Reakcję metalu z pirydyną i utlenianie tworzącego się produktu reakcji metalu i pirydyny pro-

wadzi się korzystnie w temperaturze od około 90°C do temperatury wrzenia mieszaniny. Można również stosować wyższą lub niższą temperaturę z tym, że przy temperaturze poniżej 80°C reakcja zachodzi zwykle bardzo powoli. Zwykle stosuje się ciśnienie atmosferyczne, chociaż można również prowadzić proces pod wyższym lub niższym ciśnieniem. Na ogół, najlepsze połączenie prędkości reakcji z uzyskaniem dobrej wydajności osiąga się przy temperaturze 90°—120°C. W przypadku stosowania gazowych utleniaczy należy zwrócić uwagę, aby warunki reakcji nie spowodowały powstania mieszaniny wybuchowej w reaktorze, zwłaszcza, aby temperatura reakcji była odpowiednia i nie powodowała zapalenia się gazowych mieszanin, które mogą się wytworzyć (na przykład mieszanina powietrza i pirydyny). Z tego względu przy użyciu tlenu jako utleniacza trzeba prowadzić proces w temperaturze powyżej 95°C. W przypadku zastosowania ciekłych utleniaczy przestrzeganie tego warunku nie jest obowiązujące.

Sposobem według wynalazku wytwarza się zwykle mieszaninę izomerycznych dwupirydyli, której podstawowymi składnikami są izomery 2,2'—, 2,4'— i 4,4'— lub takie, które warunkuje budowa pirydyny zastosowanej jako substancja wyjściowa. Zwykle dominuje izomer 4,4'—.

Dwupirydydle, które stanowią wartościowe produkty pośrednie, w syntezie chemicznej i w wytwarzaniu środków chwastobójczych, wyosabnia się z mieszaniny reakcyjnej znanymi sposobami jak np. drogą destylacji frakcyjnej (zwłaszcza pod zmniejszonym ciśnieniem), krystalizacji frakcyjnej, ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi lub połączonej tymi metodami. W zależności od tego, czy chce się uzyskać mieszaninę wszystkich dwupiryli wytworzonych w wyniku reakcji, czy też poszczególne izomery, stosuje się odpowiedni sposób wyosobniania. Na ogół, najpierw uwalnia się dwupirydydle od nadmiaru pirydyny i ewentualnego lotnego rozpuszczalnika za pomocą wstępnej destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym, a następnie od terpirydyli i innych substancji drogą destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Mieszaninę reakcyjną można ekstrahować rozpuszczalnikami w celu usunięcia ewentualnego wodorotlenku metalu przed lub po wstępnej destylacji, a następnie usunąć ten rozpuszczalnik przez oddestylowanie. Odpowiednimi do tego celu rozpuszczalnikami są chlorek metylenu i benzen.

Niżej podane przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Mieszaninę 12 części wiórek magnezowych i 395 części suchej pirydyny ogrzewano do temperatury wrzenia i reakcję zapoczątkowano dodając 14 gramów bromku allilu. W ciągu następnych 60 minut utrzymywano mieszaninę w temperaturze około 115°C przepuszczając przez nią strumień tlenu z prędkością 200 ml/min. na każde 12 g magnezu. Analiza produktu reakcji wykazała zawartość 33,5 g 4,4'— dwupirydyli, co odpowiada konwersji 59% teorii w stosunku do ilości zużytej pirydyny.

Przykład II. Mieszaninę 12 części magnezu w postaci granulek (rozmiar 1 mm) i 395 części suchej pirydyny ogrzewano do temperatury wrzenia i zapoczątkowano reakcję dodając 5 części chlorku allilu. Przez następne 120 minut utrzymywano mieszaninę w temperaturze 116°C przepuszczając przez nią strumień tlenu z prędkością 400 ml/min. na każde 12 g magnezu. Analiza produktu reakcji wykazała zawartość 23 części 4,4'-dwupirydylu, co odpowiada konwersji 60,5% teorii w stosunku do ilości zużytej pirydyny.

Przykład III. Mieszaninę 395 części dwukrotnie destylowanej pirydyny (zawartość wody poniżej 0,01%) i 12 części magnezu w postaci granulek (rozmiar 1 mm) ogrzano do temperatury 70°C i zapoczątkowano reakcję dodając 5,4 części zawiesiny sodu zawierającej 25% metalicznego sodu zdyspergowanego w trójmetylobenzenie i ogrzewając mieszaninę do temperatury wrzenia. Po trzech minutach od momentu zapoczątkowania reakcji dodano 31,9 części nitroetanu porcjami po 1,1 części wprowadzanymi co 3 minuty. Następnie ochłodzono mieszaninę do temperatury około 60°C i dodano 64 części metanolu w celu zmniejszenia jej lepkości. Analiza produktu reakcji wykazała obecność 34,3 części 4,4'-dwupirydylu, co odpowiada konwersji 53% teorii w stosunku do ilości zużytej pirydyny.

Przykład IV. Postępowano jak w przykładzie III z tym, że dodawanie nitroetanu prowa-

dzono porcjami (każda po 1,1 części) co 3 minuty, aż do wprowadzenia 11 części a następnie nitroetan wprowadzano w takich samych porcjach co 6—7 minut aż do wprowadzenia 28,6 części. Analiza produktu wykazała obecność 33,6 części 4,4'-dwupirydylu, co odpowiada konwersji 55% teorii w stosunku do ilości zużytej pirydyny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwupirydyli przez reakcję metalu i pirydyny i utlenianie otrzymanego produktu, **znamienny tym**, że reakcję metalu z pirydyną prowadzi się w obecności czynnika utleniającego w podwyższonej temperaturze.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metal stosuje się magnez.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się wolną od zanieczyszczeń pirydynę.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako czynnik utleniający stosuje się tlen.
5. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako czynnik utleniający stosuje się organiczny nitrozwiązek.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako czynnik utleniający stosuje się nitroalkan.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że reakcję metalu z pirydyną inicjuje się przed wprowadzeniem czynnika utleniającego do mieszaniny reakcyjnej.
8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że stosuje się temperaturę 80°—120°C.