

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

49389

Patent dodatko-
wy do patentu:

Zgłoszono: 04. IX. 1962 (P 99 609)

Pierwszeństwo: 12. IX. 1961 W. Brytania

Opublikowano: 5. IV. 1965

Kl. 12p, 1/01

MKP C 07 d

UKD

31/40.

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



Sposób wytwarzania dwupirydyli

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania dwupirydyli, z których 4,4'-dwupirydyli jest wartościowym związkiem pośrednim w wytwarzaniu produktów o właściwościach chwastobójczych. Znane sposoby wytwarzania dwupirydyli, prowadzą do otrzymywania mieszanin izomerów dwupirydyli, z których wyosobnianie pożądanego 4,4'-izomeru jest kłopotliwe. Sposób wytwarzania dwupirydyli przez reakcję sodu i pirydyny i następnie utlenianie powstającego produktu reakcji, ma również tę wadę, że metaliczny sód jest bardzo reaktywny i konieczna jest wskutek tego bardzo staranna kontrola procesu.

Stwierdzono, że można wytwarzać dwupirydyli przez reakcję glinu i pirydyny i utlenianie otrzymanego produktu reakcji. Zaletą tego sposobu jest to, że wytwarza się głównie 4,4'-dwupirydyli oraz bardzo małe ilości niepożądanych izomerycznych dwupirydyli.

Glin można stosować w każdej dogodnej postaci, lecz korzystnie powinien mieć rozwiniętą powierzchnię, na przykład w postaci wiórków, folii lub proszku. Można stosować czysty glin lub w postaci stopu glinowego, zawierającego małe ilości innych metali. Korzystne jest również stosowanie stopów glinu z innymi zdolnymi do reakcji z pirydyną metalami (na przykład z magnezem lub sodem), które biorą udział w reakcji, nawet jeżeli występują w stopie w dużych ilo-

2

ściach. Powierzchnia metalu powinna być możliwie czysta, żeby ułatwić reakcję.

Reakcja glinu z pirydyną zwykle zapoczątkowuje się bardzo powoli głównie wskutek obecności obojętnej powłoki z tlenku glinu na powierzchni glinu. Korzystnie zapoczątkowuje się ją za pomocą małej ilości inicjatora dodawanego do mieszaniny pirydyny i glinu. Odpowiednimi inicjatorami są substancje, które powodują przerwianie błony z tlenku glinu na powierzchni glinu i substancje, które wzbudzają tworzenie się wolnych rodników w mieszaninie glinu i pirydyny. Szczególnie odpowiednimi przykładami związków mogących rozrywać błonę powierzchniową z tlenku jest rtęć i jej pochodne, zwłaszcza chlorek rtęci.

Przykładami substancji wzbudzających tworzenie się wolnych rodników w mieszaninie glinu i pirydyny, są przede wszystkim metale alkaliczne na przykład lit, sód i potas, bardziej aktywne metale ziem alkalicznych (wapń, stront i bar) i chlorowce (zwłaszcza brom i jod). Gdy inicjatorem jest metal, najdogodniej jest stosować go w postaci subtelnie rozdrobnionej, korzystnie w obojętnym rozcieńczalniku, chroniącym przed utlenieniem powierzchnię metalu i zabezpieczającym jego stan aktywny. Gdy inicjatorem jest chlorowec, można go dodawać taki jak jest lub w postaci roztworu, np. w obojętnym rozcieńczalniku w pirydynie. Korzystnie

jest stosować zdyspergowany sól lub potas jako inicjator, ponieważ te metale są szczególnie wydajne i łatwo dostępne. Takie zawiesiny można łatwo sporządzić znanymi sposobami na przykład przez mieszanie mechaniczne lub za pomocą ultradźwięków stopionego metalu w obojętnym rozcieńczalniku. Obojętny rozcieńczalnik należy dobrać tak, żeby miał temperaturę wrzenia, która jest odpowiednią przy wytwarzaniu zawiesiny lub w następnych z kolei operacjach. Odpowiednimi rozcieńczalnikami są ciekłe (lub łatwo topniejące) węglowodory, na przykład frakcje nafty i alkilowane benzeny.

Pomimo, że rtęć i jej związki na ogół pobudzają energiczną reakcję, korzystniej jest stosować połączenie inicjatorów typu wyżej opisanego (to znaczy rozrywającego powłokę z tlenku i tworzącego wolne rodniki). Gdy stosuje się obydwa rodzaje inicjatorów, korzystnie jest jednak dodawać najpierw ten, który niszczy powłokę z tlenku tak, żeby mógł on już działać do pewnego stopnia, przed dodaniem inicjatora powodującego tworzenie się wolnych rodników.

Ilość stosowanego inicjatora może być bardzo różna. Na ogół stosuje się co najmniej 2%, korzystnie przynajmniej 5% wagowo w stosunku do ilości glinu w mieszaninie reakcyjnej. W niektórych przypadkach mogą być potrzebne większe ilości, na przykład, gdy metal nie jest czysty lub gdy mieszanina glinu i pirydyny jest sucha. W pewnych okolicznościach stosuje się nawet ilości wynoszące 20% w stosunku do ilości glinu. Górna granica zależy od względów ekonomicznych i wymaganej szybkości reakcji. W innych przypadkach, na przykład, gdy reagenty są bardzo czyste, wystarczają mniejsze ilości. Produkt reakcji metalu z pirydyną działa również jak inicjator tak, że gdy już reakcja się rozpocznie, dalsze dodawanie metalu i (albo) pirydyny może się odbywać bez dodawania dalszego, wymaganego inicjatora. Tak więc reakcja może być zapoczątkowana małą ilością stopu glinu z magnezem, reagującego z pirydyną. Reakcję stopu magnezowego można zapoczątkować małą ilością magnezu i inicjatora tworzącego wolny rodnik, takiego jak sól, potas, brom lub jod.

Reakcję glinu z pirydyną prowadzi się korzystnie w temperaturze wrzenia (to znaczy w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, zwykle w około 120°C, pod ciśnieniem atmosferycznym), w temperaturze poniżej 60°C reakcja zachodzi bardzo wolno. Jednakże, można stosować w razie życzenia wyższą lub niższą temperaturę. Najkorzystniej reakcję prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, choć wyższe lub niższe ciśnienia mogą być ewentualnie również stosowane.

Czas reakcji zależy od stosowanych materiałów i warunków reakcji. Jest dłuższy przy niższych temperaturach reakcji. Reakcja może być zakończona w ciągu 30 minut lub zachodzić w ciągu 10–12 godzin.

Reakcję można prowadzić w obecności rozcieńczalnika którym korzystnie jest rozpuszczalnik dla dwupirydyli i produktu reakcji z glinu z pi-

rydyną. Nadmiar pirydyny może być stosowany jako ten rozpuszczalnik — rozcieńczalnik, chroniący przed powlekaniem glinu przez produkty reakcji, które mogłoby zapobiegać dalszej reakcji.

Przebieg reakcji zachodzących podczas procesu według wynalazku nie jest jasny. Prawdopodobnie wymagane jest stosowanie co najmniej trzech moli pirydyny na jeden atom glinu zużywanego w reakcji, chociaż nadmiar pirydyny zużywa się korzystnie na przykład jako rozcieńczalnik. Zgodnie z tym ilość stosowanej pirydyny może wynosić do 15, korzystnie 5–15 moli na jeden atom glinu. Mogą być ewentualnie stosowane większe ilości pirydyny, lecz jest to mniej ekonomiczne wskutek pozostawiania zwiększonej ilości nieprereagowanej pirydyny, którą trzeba regenerować. Reakcja może być przerywana przed zużyciem całego obecnego glinu. Pozostający nieprzereagowany glin lub pirydyna nie muszą być usuwane przed utlenianiem produktu reakcji.

Mechanizm utleniania produktu reakcji glinu i pirydyny jest szczególnie niejasny. Określenie „utlenianie” stosuje się dla oznaczenia procesu, który powoduje usunięcie wodoru lub elektronów z produktu reakcji glinu z pirydyną. Utlenianie można prowadzić za pomocą tlenu lub jego mieszaniny na przykład z azotem. Proces ten można prowadzić przez przepuszczanie tlenu, na przykład w postaci powietrza lub innej mieszaniny tlenu z azotem, przez produkt reakcji glinu z pirydyną mieszany energicznie za pomocą mieszadła mechanicznego, w celu wywołania dokładnego zetknięcia gazu z cieczą. Stwierdzono, że „utlenianie” można prowadzić również stosując chlor, sam lub w mieszaninie z obojętnym gazem jako rozcieńczalnikiem. Utlenianie można prowadzić również za pomocą podchlorynów, kwasu azotowego, wolnego lub zubożonego zasadą organiczną taką jak pirydyna lub rozpuszczalnym w wodzie nadtlenkiem, zwłaszcza nadtlenkiem wodoru, w postaci wodnych roztworów.

Utlenianie można prowadzić w każdej pożądanej temperaturze. Optymalna temperatura w każdym poszczególnym przypadku i czas utleniania, zależny od stosowanych warunków utleniania, można oznaczyć drogą doświadczalną. Warunki utleniania nie powinny być zbyt ostre, żeby dwupirydyne nie uległy nadmiernemu utlenianiu. Zakończenie utleniania zazwyczaj wskazuje zużycie wyliczonej ilości czynnika utleniającego, ustanie reakcji lub zmiana zabarwienia mieszaniny reakcyjnej (zwykle granatowego w brązowe).

Stwierdzono, że korzystnie jest zmniejszyć lepkość mieszaniny reakcyjnej w stadium utleniania przez dodanie ciekłego rozcieńczalnika, zwykle przed rozpoczęciem utleniania. O ile się tego nie zrobi, wówczas tworzy się podczas utleniania galaretowata mieszanina, zapobiegająca dalszemu utlenianiu. Takim rozcieńczalnikiem może być woda w ilości na przykład dwóch części wody na jedną część stosowanego glinu. Innymi odpowiednimi rozcieńczalnikami są alkohole, np. metanol i węglowodory, np. frakcje nafty i alkilowane benzeny. Korzystnie jest dobrać taki rozcieńczal-

nik, żeby zapobiegał stratom lub tworzeniu się niepożądanych produktów ubocznych np. przez reakcję z czynnikiem utleniającym, takim jak chlor.

Zwykle otrzymuje się sposobem według wynalazku mieszaninę izomerycznych dwupirydyli składającą się głównie z 2,2' — 2,4' — 4,4' — izomerów lub z takich, jakich powstawanie uwarunkowane jest budową pirydyny, użytej jako produkt wyjściowy. Zwykle przeważa izomer -4,4'. Sama pirydyna daje produkt, w którym głównie występuje 4,4'-dwupirydydyl, z 2-10% 2,4'-dwupirydyłu, a 2,2'-dwupirydydyl w ogóle rzadko wykrywa się.

Dwupirydydyle można wyosobnić z produktu otrzymanego ze stadium utleniania w znany sposób, na przykład przez frakcjonowaną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi lub połączonymi tymi metodami. Metody mogą być różne, w zależności od tego, czy pożądanym produktem jest otrzymana z reakcji mieszanina dwupirydyli czy poszczególne izomery. Na ogół dwupirydydyle można najpierw uwolnić od większej części nadmiaru pirydyny i lotnego rozcieńczalnika, przez wstępną destylację pod ciśnieniem atmosferycznym, a następnie od terpirydyli i innych produktów, przez frakcjonowaną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Ewentualnie mieszaninę reakcyjną można ekstrahować rozpuszczalnikami w celu wyeliminowania obecnego wodorotlenku glinu, przed lub po wstępnej destylacji i następnie usunąć rozpuszczalnik przez destylację. Odpowiednimi rozpuszczalnikami do tego celu są chlorek metylenu i benzen.

4,4'-dwupirydydyl można wyosobnić w zasadniczo czystej postaci, z mieszaniny dwupirydyli poprzez chlorowodorek. Można to dogodnie przeprowadzić przez rozpuszczenie mieszaniny dwupirydyli w gorącym metanolu, traktowanie tego roztworu suchym chlorowodorem, oziębienie roztworu w celu wydzielenia chlorowodoru 4,4'-dwupirydyłu, usunięcie wytrąconego stałego chlorowodoru przez odsączenie i przeprowadzenie chlorowodoru w wolny 4,4'-dwupirydydyl przez traktowanie alkaliem na przykład dwuwęglanem potasu, węglanem lub wodorotlenkiem sodowym. Można również mieszaninę dwupirydyli przeprowadzić w chlorowodorki np. przez traktowanie w roztworze eterowym suchym chlorowodorem, po czym przemycie metanolem lub etanolem w celu uwolnienia dwuchlorowodoru 4,4'-dwupirydyłu od bardziej rozpuszczalnych izomerów. Do wyższych polipirydyli na przykład terpirydyli nie można stosować tej metody oczyszczania tak, że mieszane polipirydydyle można ekstrahować bezpośrednio z produktu utleniania rozpuszczalnikiem, na przykład eterem i dwuchlorowodorem 4,4'-dwupirydyłu wyosobnia się jak wyżej. 2,4'-dwupirydydyl można ekstrahować przez wykorzystanie jego większej rozpuszczalności w wodzie lub jego większej lotności, gdy destyluje się z rozpuszczalnikami takimi jak na przykład chlorek metylenu, benzenu lub pirydyny.

Zaletą sposobu według wynalazku jest szybka reakcja, łatwe jej regulowanie i bardzo dobra wydajność dwupirydyli bez potrzeby stosowania wysoko reaktywnego metalu alkalicznego, takiego jak sód, ażeby otrzymać półprodukt. Następnie stadium utleniania przebiega gładko, bez wzajemnego oddziaływania wskutek tworzenia się galaretowatej mieszaniny reakcyjnej. To ma szczególne znaczenie, gdy proces prowadzi się w skali przemysłowej.

Dwupirydydyle są wartościowymi produktami pośrednimi w syntezie, na przykład w produkcji środków mających zastosowanie w ochronie roślin.

Wynalazek wyjaśniają przykłady bez ograniczania jego zakresu. Części i procenty są wagowe.

Przykład I. Folie glinową (13,5 g 0,5 atomu) ogrzewano pod chłodnicą zwrotną z pirydyną (100 g) i chlorkiem rtęci (0,25 g) i gdy reakcja się zaczęła dodano dalszych 137 g pirydyny, co w sumie stanowi 3 mole pirydyny. Mieszaninę ogrzewano w ciągu 6 godzin w strumieniu azotu, po czym dodano dalszych 158 g (2 mole) pirydyny i ogrzewanie do wrzenia kontynuowano dalej przez 4 godziny. W celu zmniejszenia lepkości produktu dodano wodę (27 g) i utleniano w temperaturze 70°C wdmuchując strumień powietrza z szybkością 20 litrów/godzinę w ciągu 5 godzin. Otrzymano 410 g produktu, zawierającego 20,1 g 4,4'-dwupirydyłu, mniej niż 0,5 g 2,4'-dwupirydyłu, w którym nie wykryto 2,2'-izomeru.

Przykład II. Sproszkowany glin (40,5 g, 1,5 atomu) ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną z pirydyną (300 g 3,8 mola) i chlorkiem rtęci (1,5 g) w kolbie z mieszałem, do której doprowadzano w sposób ciągły azot. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia w ciągu 10 godzin, w trakcie ogrzewania dodawano 1210 g (15,3 mola) pirydyny porcjami tak, żeby utrzymać zawartość kolby w stanie ciekłym. Następnie oziębiono i utleniano w temperaturze 60°C za pomocą 50 litrów/godzinę powietrza, aż do usunięcia czarnego zabarwienia mieszaniny. Otrzymano 1494 g produktu, zawierającego 100 g 4,4'-dwupirydyłu, 2,5 g 2,4'-dwupirydyłu. Nie wykryto 2,2'-izomeru.

Przykład III. Folie glinową (5,0 części 0,185 atomu) ogrzewano do wrzenia z pirydyną (100 części, 1,27 mola). Dodano 1 część zawiesiny sodu (33% metalicznego sodu w trójmetylenbenzenie), 0,25 części wiórków magnezu i 0,25 części sproszkowanego stopu, zawierającego 50% magnezu i 50% glinu i mieszaninę ogrzewano w strumieniu azotu w ciągu 90 minut. Dodano pirydynę (50 części) i ogrzewanie kontynuowano jeszcze 30 minut, po czym dodano 50 części pirydyny i ogrzewanie prowadzono dalej w sumie do 5 godzin. Po dodaniu dalszych 50 części pirydyny mieszaninę utleniano w temperaturze 60°C za pomocą 15,2 części wodnego 15%-owego roztworu podchlorynu sodowego. Otrzymano 268 części produktu, zawierającego

10,5 części 4,4'-dwupirydyli, 0,3 części 2,4'-dwupirydyli. Nie wykryto 2,2'-izomeru.

Przykład IV. Sproszkowany stop zawierający 50% glinu i 50% magnezu (13,5 części) ogrzewano z pirydyną (100 części 1,27 mola) do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Dodano 1 część zawiesiny sodu (33% metalicznego sodu w trójmetylobenzynie) i 0,5 części wiórków magnezu i mieszaninę ogrzewano do wrzenia w strumieniu azotu w ciągu 5 godzin. Dodano znów 50 części pirydyny i ogrzewano dalej 3 godziny, po czym dodano 50 części pirydyny i utleniano w temperaturze 80°C za pomocą 54,6 części wodnego 15%-owego roztworu podchlorynu sodu. Otrzymano 260 części produktu, zawierającego 22,4 części 4,4'-dwupirydyli, 1,5 części 2,4'-dwupirydyli i 1,5 części 2,2'-dwupirydyli.

Przykład V. Mieszaninę ze sproszkowanego glinu (10 g) i suchej pirydyny (440 g) ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Reakcję zapoczątkowano przez dodanie chlorku rtęci (2 g), a po 5 minutach sodu (1 g w postaci 33%-owej zawiesiny w trójmetylobenzynie) i ogrzewanie kontynuowano przez 5,5 godziny. Utworzoną mieszaninę traktowano podchlorynem sodu (25 g wodnego 1,5%-owego roztworu). Otrzymano produkt zawierający 18 g 4,4'-dwupirydyli, co odpowiada 21% wydajności w stosunku do użytego glinu i 23% — w stosunku do pirydyny.

Powtórzenie postępowania tego przy zastosowaniu 2 g chlorku rtęci i 2 g sodu w postaci 33%-owej zawiesiny w trójmetylobenzynie, jako inicjatorów, dało produkt reakcji zawierający 24,4 g 4,4'-dwupirydyli, co odpowiada 29% wydajności w stosunku do glinu i 31% — w stosunku do pirydyny.

Powtórzenie tego postępowania z zastosowaniem jako inicjatora sodu (4 g w postaci 33%-owej zawiesiny w trójmetylobenzynie), bez chlorku rtęci, dało produkt reakcji zawierający 6,3 g 4,4'-dwupirydyli, co odpowiada 7% wydajności w stosunku do glinu lub pirydyny.

Przykład VI. Mieszaninę sproszkowanego glinu (10 g) i pirydyny (528 g) ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2,5 godziny po zapoczątkowaniu reakcji przez chlorek rtęci (1 g) i sól (2 g w postaci 33%-owej zawiesiny w trójmetylobenzynie). Mieszaninę reakcyjną przedmuchiwano strumieniem mieszaniny powietrza i azotu (1:1) w ciągu 6 godzin. Otrzymano produkt zawierający 21,6 g 4,4'-dwupirydyli, co odpowiada 25% wydajności w stosunku do glinu i 26% w stosunku do pirydyny.

Przykład VII. Reakcję mieszaniny pirydyny (399 g) i sproszkowanego glinu zapoczątkowano przez dodanie chlorku rtęci (3 g) po czym ogrzewano 3,75 godziny pod chłodnicą zwrotną. Następnie utleniano za pomocą strumienia mieszaniny powietrza i azotu (1:1) jak w przykładzie VI. Otrzymano w przybliżeniu 434 g produktu, z którego 371 g zmieszano z wodą (540 g) i ekstrahowano chloroformem (900 ml). Wyciąg chloroformowy poddano frakcjonowanej destylacji, otrzymano pirydynę (289 g) i frakcję surowego

wego pirydyli (11 g), z którego uzyskano 8,6 g 4,4'-dwupirydyli przez krystalizację z eteru naftowego.

Przykład VIII. Reakcję mieszaniny pirydyny (400 części) i glinu sproszkowanego (10 części) zapoczątkowano przez dodanie chlorku rtęci (1 część), a następnie sodu (1 część), po czym mieszaninę ogrzewano do wrzenia 6 godzin i utleniano strumieniem powietrza i azotu (1:1) jak w przykładzie VI. Otrzymany produkt traktowano wodą (40 części) i poddano frakcjonowanej destylacji. Pod ciśnieniem atmosferycznym otrzymano pirydynę (319 części), a następnie przy 1–2 mm — frakcję surowego dwupirydyli (25 części) z której wyosobniono czysty 4,4'-dwupirydyli (16 części) przez krystalizację z eteru naftowego.

Przykład IX. Mieszaninę 10 części sproszkowanego glinu i 400 części pirydyny ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2,75 godziny, po czym zapoczątkowano reakcję 3 częściami chlorku rtęci i utworzoną mieszaninę utleniano strumieniem powietrza i azotu (1:1), jak w przykładzie VI. Analiza otrzymanego produktu za pomocą chromatografii wykazała, że zawiera on 17 części 4,4'-dwupirydyli, co odpowiada 19% wydajności w stosunku do glinu i 22% — w stosunku do pirydyny.

Powtórzenie tego postępowania, przy zastosowaniu jako inicjatora 1,5 części chlorku rtęci i 1,5 części sodu dało produkt, zawierający 28,4 części 4,4'-dwupirydyli, co odpowiada 32% wydajności w stosunku do glinu i 34% — w stosunku do pirydyny.

Przykład X. Mieszaninę sproszkowanego glinu (10 części) i pirydyny (444 części) ogrzewano do temperatury 100°C w ciągu 2 godzin, po czym zapoczątkowano reakcję chlorkiem rtęci za pomocą nitrobenzenu (140 części). Końcowy produkt zawierał 24 części 4,4'-dwupirydyli, co odpowiada 27,4% wydajności w stosunku do glinu i 34,3% — w stosunku do pirydyny.

Powtórzenie tego postępowania z tym, że reakcję glinu i pirydyny prowadzono w ciągu 17 godzin w temperaturze 30°C, a utlenianie prowadzono przez dodanie 66 części nitrobenzenu, dało 17,3 części 4,4'-dwupirydyli, co odpowiada 20% wydajności w stosunku do glinu i 29% — w stosunku do pirydyny.

Przykład XI. Reakcję 10 części sproszkowanego glinu z pirydyną ogrzewanych pod chłodnicą zwrotną zapoczątkowano 2 częściami chlorku rtęci i 2 częściami sodu. Ilość pirydyny zmieniano, ażeby zapobiec zbyt wielkiej lepkości mieszaniny, oraz zmieniano czas trwania reakcji, jak to jest wymienione w tablicy niżej. Otrzymaną mieszaninę utleniano strumieniem powietrza i azotu (1:1) jak w przykładzie VI.

	Czas reakcji		
	1 godzina	4,5 godziny	24 godziny
Stosowana pirydyna (części)	352	528	528
Utworzony 4,4'-dwupirydyli	8	9,9	12,7
Wydajność w stosunku do glinu %	9	11	15

	Czas reakcji			
	1 go- dzina	4,5 go- dziny	24 godz.	
Wydajność w stosunku do pirydyny %	18	12	18	5

Przykład XII. Reakcję glinu sproszkowanego (10 części) z pirydyną (399 części) zapoczątkowano chlorkiem rtęci (3 części) i ogrzewano mieszaninę do temperatury 116° C w ciągu 3,75 godziny. Mieszaninę reakcyjną utleniano przepuszczając przez nią strumień powietrza i azotu (1:1) jak w przykładzie VI. Analiza produktu wykazała zawartość 14,3 części 4,4'-dwupirydyli, co odpowiada 16% wydajności w stosunku do glinu i 17,4% — w stosunku do zużytej pirydyny.

Powtórzono to postępowanie stosując 150 części pirydyny i dodano do mieszaniny reakcyjnej 150 części N,N-dwumetyloaniliny, po zapoczątkowaniu reakcji. Utworzony 4,4'-dwupirydyli wynosił 1,7 części, co odpowiada 2% wydajności w stosunku do glinu lub 7% — w stosunku do pirydyny.

Postępowanie znowu powtórzono, lecz zastosowano mieszaninę 150 części pirydyny i 250 części N,N-dwumetyloaniliny zamiast 399 części pirydyny. Otrzymano 2,9 części 4,4'-dwupirydyli, co odpowiada 3% wydajności w stosunku do glinu lub 5% — w stosunku do pirydyny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwupirydyli, **znamienny tym**, że wprowadza się w reakcję pirydynę i glin w obecności rozcieńczalnika, po czym otrzymany produkt utlenia się.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję zapoczątkowuje się za pomocą substancji rozrywającej błonę powierzchniową z tlenku glinu znajdującą się na glinie.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję zapoczątkowuje się substancją wzbudającą tworzenie się wolnych rodników.

4. Sposób według zastrz. 1-3, **znamienny tym**, że w celu zapoczątkowania reakcji stosuje się najpierw substancję, która powoduje rozrywanie błony powierzchniowej z tlenku glinu na glinie, a następnie substancję, która wzbudza tworzenie się wolnych rodników w mieszaninie glinu i pirydyny.

5. Sposób według zastrz. 2-4, **znamienny tym**, że jako substancję powodującą rozrywanie błony powierzchniowej z tlenku glinu na glinie stosuje się związek rtęci taki jak chlorek rtęci.

6. Sposób według zastrz. 2-5, **znamienny tym**, że jako substancję wzbudającą tworzenie się wolnych rodników, stosuje się sól lub potas albo brom lub jod.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że sól lub potas stosuje się w postaci zawiesiny.

8. Sposób według zastrz. 1-7, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności rozcieńczalnika, który jest rozpuszczalnikiem zarówno dla dwupirydyli jak i dla produktu reakcji glinu i pirydyny.

9. Sposób według zastrz. 1-8, **znamienny tym**, że jako rozcieńczalnik stosuje się nadmiar pirydyny.

10. Sposób według zastrz. 1-9, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się tlenem lub mieszaniną tlenu z obojętnym gazem jako rozcieńczalnikiem.

11. Sposób według zastrz. 1-9, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się chlorem.

12. Sposób według zastrz. 1-11, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się w obecności ciekiego rozcieńczalnika, który zmniejsza lepkość mieszaniny.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że jako ciekiły rozcieńczalnik w stadium utleniania stosuje się wodę.