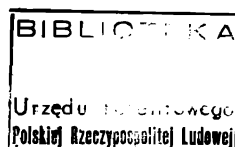




cotd 31/86



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44165

Kl. 12 p, 1/01

Instytut Chemii Ogólnej *)

Warszawa, Polska

Sposób wydzielania kwasów pirydynokarboksylowych lub ich soli amonowych z roztworów zawierających mocne kwasy nieorganiczne lub sole tych kwasów

Patent trwa od dnia 3 maja 1960 r.

W wyniku utleniania zasad pochodnych pirydyny otrzymuje się zazwyczaj kwasy pirydynokarboksylowe w środowisku, w którym po zobojętnieniu nadmiaru kwasów lub zasad nieorganicznych zależnie od użytej metody utleniania i doprowadzeniu do właściwego pH, znajduje się obok kwasów pirydynokarboksylowych również znaczna ilość soli nieorganicznych.

Ze względu na znaczną rozpuszczalność kwasów pirydynokarboksylowych w wodzie, stosowane metody wydzielania tych kwasów przez krystalizację z roztworu wodnego, zawierającego sole nieorganiczne, nie dają zadowalających rezultatów.

Metody oddzielania kwasów pirydynokarboksylowych od soli nieorganicznych na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym, np.

alkoholem w środowisku bezwodnym, są niedo-
godne z powodu małej rozpuszczalności kwa-
sów pirydynokarboksylowych w tych rozpusz-
czalnikach, a w związku z tym z koniecznością
operowania dużymi ilościami rozpuszczalników.
Metody te zawodzą również gdy otrzymuje się
kwasy pirydynokarboksylowe w środowisku
mocnego kwasu nieorganicznego w stanie bez-
wodnym, jak to ma miejsce w przypadku
utleniania zasad pirydynowych lub chinolino-
wych za pomocą stężonego kwasu siarkowego,
w stosunkowo wysokiej temperaturze, w obec-
ności katalizatora.

Stwierdzono, że sole amonowe kwasów piry-
dynokarboksylowych, zwłaszcza kwasów jedno-
karboksylowych, odznaczają się znaczną roz-
puszczalnością w rozpuszczalnikach organicz-
nych nasyconych amoniakiem, podczas gdy so-
le amonowe kwasów nieorganicznych, jak np.
siarczan amonu, rozpuszczają się w tych wa-
runkach stosunkowo nieznacznie. Z drugiej
strony kwasy pirydynokarboksylowe w po-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współ-
twórcami wynalazku są Wojciech Świętosław-
ski, Andrzej Bylicki i Jan Małczyński.

staci wolnej jak i kwaśnych soli amonowych odznaczają się wyższą rozpuszczalnością w niektórych rozpuszczalnikach organicznych, jak np. w alkoholach, aniżeli ich obojętne sole amonowe. Stwierdzono dalej, że zamiast bezwodnych rozpuszczalników organicznych stosować można ich mieszaninę z wodą, dzięki czemu zwiększa się rozpuszczalność soli amonowych kwasów pirydynokarboksylowych oraz uzyskuje się lepsze warunki krystalizacji i sączenia wydzielanych soli amonowych kwasów nieorganicznych, co w niektórych przypadkach może mieć istotne znaczenie. Tak np. dla metanolu jako rozpuszczalnika najkorzystniejsze warunki prowadzenia procesu uzyskuje się, stosując jego 60%-owy roztwór wodny. W przypadku stosowania alkoholi jako rozpuszczalników dodatek wody może mieć korzystny wpływ zapobiegając częściowej esteryfikacji kwasów pirydynokarboksylowych. Dodając do alkoholu wody amoniakalnej o odpowiednim stężeniu można uniknąć konieczności wysycania roztworu amoniakiem. Ponadto stwierdzono, że sole amonowe kwasów pirydynokarboksylowych, zwłaszcza jednokarboksylowych, ulegają łatwo rozkładowi termicznemu z odszczerpieniem amoniaku i utworzeniem wolnych kwasów.

W wyniku tego stwierdzenia opracowano sposób według wynalazku. Polega on na tym, że roztwór wodny kwasów pirydynokarboksylowych i soli nieorganicznych względnie mieszaninę, w której kwasy pirydynokarboksylowe znajdują się rozpuszczone w mocnym kwasie nieorganicznym w stanie bezwodnym, zadaje się rozpuszczalnikiem organicznym a następnie wysyca gazowym amoniakiem. Następuje przy tym niemal ilościowe wydzielenie soli nieorganicznych zawartych w mieszaninie wyjściowej i utworzonych na skutek zobojętniania kwasu nieorganicznego amoniakiem, natomiast kwasy pirydynokarboksylowe względnie ich sole amonowe obojętne lub kwaśne zależnie od ilości użytego amoniaku pozostają w tych warunkach w roztworze. Po oddzieleniu wytrąconych soli nieorganicznych przez odsączenie i po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się kwasy lub ich sole amonowe zanieczyszczone jedynie niewielką ilością soli nieorganicznych, przy czym wolne kwasy pirydynokarboksylowe odzyskuje się z ich soli amonowych z łatwością, np. przez rozkład termiczny, lub innymi znanymi metodami.

Sposób według wynalazku jest szczególnie dogodny przy wydzielaniu kwasu nikotynowe-

go ze środowiska utleniania zasad pirydynowych lub chinolinowych za pomocą stężonego kwasu siarkowego w obecności katalizatora.

Kwas nikotynowy otrzymuje się w tym przypadku w roztworze stężonego lub bezwodnego kwasu siarkowego, przy czym wyodrębnianie go z tego środowiska napotykało dotychczas na znaczne trudności i osiągnięte było przez rozpuszczenie mieszaniny w znacznej ilości wody, zobojętnienie do odpowiedniego pH, a następnie strącenie kwasu nikotynowego w postaci soli miedziowych, względnie przez odwodnienie roztworu i ekstrakcję kwasu nikotynowego rozpuszczalnikiem organicznym.

Wydzielenie kwasu nikotynowego z tego środowiska sposobem według wynalazku pozwala na znaczne uproszczenie procesu oraz osiągnięcie wysokiej wydajności kwasu nikotynowego oraz innych kwasów pirydynokarboksylowych.

Według wynalazku mieszaninę po utlenieniu, zawierającą kwas nikotynowy względnie inne kwasy pirydynokarboksylowe obok małych ilości katalizatora w roztworze stężonego lub bezwodnego kwasu siarkowego, zadaje się rozpuszczalnikiem organicznym, np. alkoholem metylowym i wysyca gazowym amoniakiem. Kwas siarkowy zostaje przy tym zobojętniony i utworzony siarczan amonu krystalizuje z roztworu, natomiast sól amonowa kwasu nikotynowego, względnie innego kwasu pirydynokarboksylowego, pozostaje w roztworze. Po oddzieleniu przez odsączenie siarczanu amonu, pozostały roztwór odparowuje się do sucha, a otrzymaną sól amonową rozkłada się termicznie, np. ogrzewając do temperatury 130°C lub wydzielając wolny kwas nikotynowy (lub inny kwas pirydynokarboksylowy) innym znanym sposobem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania wolnych kwasów pirydynokarboksylowych lub ich soli amonowych z roztworów zawierających mocne kwasy nieorganiczne lub ich sole, znamieny tym, że roztwór zadaje się rozpuszczalnikiem organicznym, np. alkoholem metylowym, a następnie nasycza gazowym amoniakiem, po czym wytrącone z roztworu kwasy nieorganiczne w postaci soli amonowych odsąca się a pozostałe w roztworze kwasy pirydynokarboksylowe względnie ich sole amonowe wyodrębnia się w znany sposób, np. przez odparowanie rozpuszczalnika, a w

przypadku otrzymania soli amonowych kwasów pirydynokarboksylowych przez ich rozkład termiczny.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że zamiast rozpuszczalnika organicznego stosuje się jego mieszaninę z wodą lub z wodą amoniakalną.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że do roztworu wprowadza się niedomiar

amoniaku tak, że zobojętnione i wytrącone w postaci soli zostają tylko kwasy nieorganiczne, natomiast kwasy pirydynokarboksylowe, a w szczególności kwasy dwukarboksylowe, pozostają jako wolne lub też ulegają tylko częściowemu zobojętnieniu, pozostając w roztworze w postaci kwaśnych soli amonowych.

Instytut Chemii Ogólnej