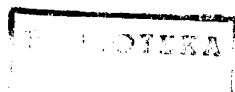


Warszawa, dnia 9 stycznia 1954 r.

C07d 31/20



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 35766

Kl. 12 p. 1/01

Urxovy závody, národní podnik

(Ostrava, Czechosłowacja)

i Ladislav Rusek

(Ostrava, Czechosłowacja)

Sposób wyosobniania czystej 3-pikoliny z surowej frakcji pikolinowej

Udzielono patentu z mocą od dnia 17 sierpnia 1951 r.

Pierwszeństwo: 30 września 1950 r. (Czechosłowacja)

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyosobniania czystej 3-pikoliny (β -pikolina) z surowej frakcji pikolinowej, otrzymywanej z zasad smołowych w temperaturze 140—145° C.

Powyższa frakcja zasad smołowych zawiera przeważnie 3 homologi pirydyny o, mniej więcej jednakowej temperaturze wrzenia i w przybliżeniu w równych ilościach. Są to 3-pikolina (β -pikolina) o temperaturze wrzenia 143,8° C, 4-pikolina (γ -pikolina) o temperaturze wrzenia 144,2° C i 2,6-lutydyna o temperaturze wrzenia 143,6° C. W małych zmieniających się ilościach rzędu dziesiątych części procentów występują także 2-pikolina (α -pikolina) o temperaturze wrzenia 129° C i 2,4-lutydyna o temperaturze wrzenia 156° C.

Znaczenie i wzrastające stale zapotrzebowanie na 3-pikolinę (β -pikolinę) z której przez utlenianie można otrzymać kwas nikotynowy potrzebny do wytwarzania różnych środków farmaceutycznych, a zwłaszcza witaminy zapobiegającej pella-

grze i niepowodzenia w poszukiwaniu innych źródeł tego homologa pirydyny dały powód do opracowania licznych metod wyosobniania 3-pikoliny ze wspomnianej zasadowej frakcji smołowej.

Znane dotychczas sposoby wyosobniania 3-pikoliny (β -pikoliny) z surowej frakcji pikolinowej wymagają dużo czasu, są drogie i najczęściej nieodpowiednie, ponieważ ich produkt końcowy nie posiada wymaganego stopnia czystości, bez względu na to, czy stosuje się sposoby oparte na destylacji azeotropowej w obecności wody, lub niższych alifatycznych kwasów, czy też oparte na frakcjonowanej krystalizacji, np. haloidowódorków, pikrynianów, benzoesanów, salicylanów, mrówczanów itd., czy też takie, które polegają na wykorzystywaniu zdolności do reakcji grupy metylowej w położeniu α albo γ pierścienia pirydynowego, podczas gdy β -pikolina pozostaje w większej części nienaruszona, lub inne metody

polegające na tworzeniu się związków zespolonych 3-pikoliny z towarzyszącymi jej substancjami w frakcji pikolinowej, stanowiącymi nielotne związki.

Wynalazek dotyczy sposobu bezpośredniego otrzymywania z frakcji pikolinowej wrzącej w granicach temperatur 140° — 145° C 3-pikoliny (β -pikoliny) w postaci krystalicznego osadu dającego się łatwo oddzielić i przemyć wodą.

Stwierdzono, że w wyniku działania chlorku miedziowego na surową frakcję pikolinową następuje redukcja chlorku miedziowego na chlorek miedziawy, który z 3-pikoliną tworzy żółty krystaliczny osad. Osad ten jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie i dlatego można go dobrze przemywać zimną wodą. Wydzielenie się 3-pikoliny może nastąpić także bezpośrednio za pomocą chlorku miedziawego, a w pewnych przypadkach przy użyciu chlorku miedziowego należy stosować substancje redukujące, np. kwaśne siarczyny potasowcowe albo dwutlenek siarki.

Osad jest nietrwały na powietrzu, utlenia się częściowo, zmieniając barwę na żółtozieloną do niebieskiej, wietrzeje i wydziela 3-pikolinę. Na podstawie analizy ustalono skład związku $6C_6H_5NCu_2Cl_2$. We wrzącej wodzie następuje jego rozkład, 3-pikolina uwalnia się i osadza się sól, o barwie od jasnozielonej do brązowej. We wrzącym alkoholu związek ten rozpuszcza się, ulegając rozpadowi, w podobny sposób jak w acetonie, z którego jednak po ochłodzeniu wytrąca się ponownie.

3-pikolinę otrzymuje się z osadu za pomocą destylacji z parą wodną w obecności zasady, np. wodorotlenku sodu. Powstaje przy tym osad wodorotlenku miedziawego, który po rozpuszczeniu w kwasie solnym może być użyty ponownie do reakcji. Sole miedzi znajdujące się w ługu macierzystym po wydzieleniu 3-pikoliny, można zwykłym sposobem zregenerować.

Jeżeli do stałego chlorku miedziawego dodaje się bez dostępu powietrza, niewielki nadmiar wysokoprocentowej 3-pikoliny, wywiązuje się energicznie ciepło reakcji i chlorek miedziawy przechodzi do roztworu. Po ogrzaniu do temperatury wrzenia roztwór chlorku miedziawego zmienia barwę na ciemnozieloną. Przy ochładzaniu wydziela się żółty krystaliczny osad, dający po rozkładzie 100 %-ową 3-pikolinę. Tym prostym sposobem można uzyskać chemicznie czysty produkt z wysokoprocentowej 3-pikoliny.

Przykład I. 200 g frakcji pikolinowej, zawierającej 30 % 3-pikoliny, 35 % 4-pikoliny i 35 % 2,6-lutydyny ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia. Następnie wkrapla się w ciągu 45 minut roztwór 60 g chlorku miedziowego w 60 cm³ wody. Mieszaninę po dwugodzin-

nym gotowaniu, mieszając, ochładza się w zimnej wodzie, przy czym wydzielają się żółte dobrze dające się odsączyć kryształy o składzie $6C_6H_5NCu_2Cl_2$. Osad odsąca się, przemywa zimną wodą i 3-pikolinę wyosabia się z osadu za pomocą destylacji z parą wodną w obecności ługu potasowcowego. Otrzymuje się 45,7 g 3-pikoliny o stopniu czystości wynoszącym powyżej 99 %.

Przykład II. 200 g frakcji pikolinowej zawierającej 30 % 3-pikoliny, 35 % 4-pikoliny i 35 % 2,6-lutydyny ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia. Potem dodaje się kroplami roztworu 60 g chlorku miedziowego w 60 cm³ wody, przy jednoczesnym doprowadzaniu do mieszaniny reakcyjnej gazowego dwutlenku siarki. Dalej postępuje się jak w przykładzie I. Powstały osad jest jasnożółty, na powietrzu zmienia jednak zabarwienie na jasnozielone. Przez rozkład uzyskuje się 50,2 g 3-pikoliny o stopniu czystości wynoszącym powyżej 99 %.

Przykład III. Do 60 g stałego chlorku miedziawego dodaje się kroplami, mieszając, 180 cm³ 3-pikoliny o 95 %-owym stopniu czystości. Wywiązuje się energicznie ciepło reakcji, a większa część chlorku miedziawego przechodzi do roztworu. Mieszaninę tę podgrzewa się do wrzenia w ciągu około 10 minut do chwili całkowitego rozpuszczenia się chlorku miedziawego. Podczas ochładzania wydziela się żółty krystaliczny osad o powyżej podanym składzie. Dalej postępuje się jak w przykładzie I. Otrzymuje się 151 g czystej 3-pikoliny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyosobniania czystej 3-pikoliny z surowej frakcji pikolinowej, znamienny tym, że na surowy produkt działa się chlorem miedziowym albo chlorkiem miedziawym i powstały krystaliczny osad rozkłada się za pomocą destylacji z parą wodną w obecności ługu potasowcowego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że przy stosowaniu chlorku miedziowego reakcję przeprowadza się w obecności środka redukującego, np. dwutlenku siarki albo kwaśnego siarczyny potasowcowego.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że surowy produkt dodaje się kroplami do stałego chlorku miedziawego, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do rozpuszczenia się chlorku miedziawego, a następnie osad krystaliczny wydziela się przez ochładzanie.

Urxovy závody, národní podnik

Ladislav Rusek

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych